N° D'ORDRE

Série U, N° 5.

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Mention: *SCIENCES*

PAR

JEAN PH. BERNHARDT

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE
DE LA VILLE DE MULHOUSE

1re Thèse: Sur les Anthraquinonylurées et les Anthraquinonyluréthanes

2e Thèse: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 17 Juillet 1922 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL, *président*
GAULT, STÆHLING } *examinateurs*

STRASBOURG
IMPRIMERIE ALSACIENNE ANCT G. FISCHBACH
1922.

N° D'ORDRE

Série U, N° 5.

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

Mention: *SCIENCES*

PAR

JEAN PH. BERNHARDT

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE CHIMIE
DE LA VILLE DE MULHOUSE

1re Thèse: Sur les Anthraquinonylurées et les Anthraquinonyluréthanes

2e Thèse: Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 17 Juillet 1922 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL, *président*
GAULT, STÆHLING } *examinateurs*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

STRASBOURG
IMPRIMERIE ALSACIENNE ANCT G. FISCHBACH
1922.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Doyen	P. MULLER,	Professeur de Chimie générale et de chimie physique.
Doyen honoraire. .	E. BATAILLON.	
Professeurs . .	A. DENJOY . . .	Mathématiques générales.
	G. VALIRON. . .	Calcul différentiel et intégral.
	H. VILLAT . . .	Mécanique.
	M. FRÉCHET . .	Analyse supérieure.
	E. ESCLANGON .	Astronomie.
	P. WEISS . . .	Physique générale.
	H. OLLIVIER . .	Physique générale.
	E. ROTHÉ . . .	Physique du Globe.
	L. HACKSPILL .	Chimie minérale.
	H. GAULT . . .	Chimie organique.
	E. TOPSENT . .	Zoologie et Anatomie comparée.
	C. HOUARD . .	Botanique.
	E. TERROINE . .	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT	Pétrographie.
	M. GIGNOUX . .	Géologie et Paléontologie.
	E. CHATTON . .	Biologie générale.
	E. BAUER . . .	Physique mathématique.
	E. CORNEC. . .	Chimie appliquée.
	H. LABROUSTE .	Physique du Globe.
	G. RIBAUD. . .	Physique générale.
	F. VLÈS	Physique biologique.
Secrétaire. . . .	A. RENARD.	

Le présent travail a été exécuté sous la direction de Monsieur BATTEGAY, *au laboratoire de l'École Supérieure de Chimie de la Ville de Mulhouse. Je tiens à remercier particulièrement mon distingué maître Monsieur* BATTEGAY *des conseils précieux qu'il m'a donnés et de l'intérêt qu'il n'a cessé de me témoigner.*

Je me fais en même temps un devoir d'exprimer à Monsieur NOELTING, *directeur honoraire, et à Monsieur* WILD, *directeur de l'École Supérieure de Chimie, ma gratitude pour la bienveillante sollicitude dont ils ont fait preuve à mon égard durant les années que j'étais sous leur direction.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548024_0042

A la mémoire de mon père

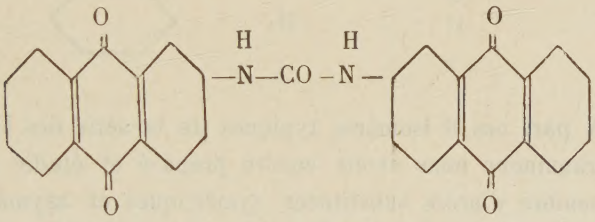
A ma mère

Errata.

Page 26	ligne 10	lisez	vis-à-vis de la
27	» 15	—	teindre
28	dernière ligne	biffez [1])	derrière « carbonique »
39	ligne 2	lisez	$> 360^{o}$.
50	» 3	—	le chapitre.
64	» 2	lisez	parcours.
66	Tableau, N° 14	—	2-anthraqu.
68	dernière ligne	—	conjuguée.
70	ligne 4	—	faible.
70	» 6	—	quelque.
71	» 3 du bas	—	faite
75	» 3 du haut	—	plustôt.
»	»		

INTRODUCTION

En étudiant la série des colorants à cuve connus dans le commerce sous la désignation de « colorants Algol » et « colorants Hélindone » qui peuvent être ramenés aux amino-anthraquinones, nous avons été frappés par le fait que les colorants Algol dérivent exclusivement de l'α-amino-anthraquinone, tandis que les colorants Hélindone acylaminoanthraquinoniques dérivent de la β-amino-anthraquinone. En effet, les brevets concernant le Jaune Hélindone 3 GN qui est la 2—2' dianthraquinonylurée :

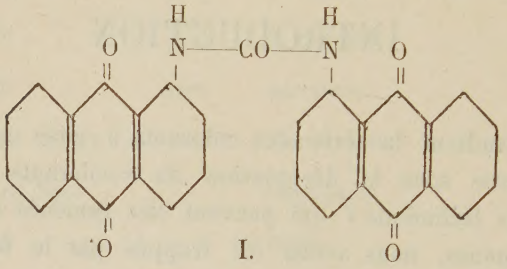


et le principal représentant de cette catégorie ne portent pas sur le dérivé 1—1' correspondant [1]). Vu cette différence frappante et étant donné que les dérivés α en général sont pratiquement plus intéressants au point de vue de leur nuance que les dérivés β nous nous sommes proposés de préparer et

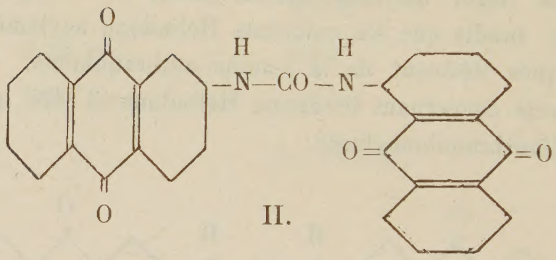
---

[1]) Toutes ces urées n'ont pas encore été décrites scientifiquement.

d'étudier au point de vue de leurs constitutions, colorations et propriétés tinctoriales l'isomère 1—1' pas encore décrit (I) ainsi que le dérivé mixte 1—2' (II).



I.



II.

A part ces 3 isomères typiques de la série des Urées de l'anthraquinone nous avons encore préparé et étudié un certain nombre d'urées substituées symétriques et asymétriques.

La préparation de ces composés nous a amenés à préparer d'abord une série de matières intermédiaires, dont la synthèse et l'étude fera l'objet du premier chapitre du présent travail.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons les différentes dianthraquinonyl-urées simples et substituées symétriques que nous avons préparées et donnerons en particulier une étude comparative des différents isomères, ce qui nous permettra de nous rendre compte pourquoi seuls les dérivés β sont employables en pratique. Nous y traiterons de même de l'in-

fluence exercée par l'introduction de substituants dans le noyau anthraquinonique sur la couleur et les propriétés tinctoriales des produits.

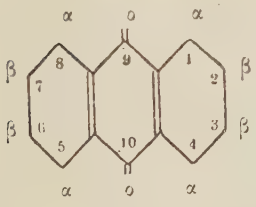
Dans le troisième chapitre nous décrirons une série de dianthraquinonyl- et d'arylanthraquinonyl-urées asymétriques que nous avons étudiées.

A cette description nous ferons suivre dans le quatrième chapitre une étude spectrographique de l'absorption dans l'ultraviolet des amino-anthraquinones, des sulfoanthraquinones et des dianthraquinonyl-urées isomères, étude que nous avons par la suite étendue à une série de dicétones aromatiques et hydroaromatiques et qui nous a permis de tirer des conclusions sur la constitution que l'on doit assigner à l'anthraquinone.

L'examen comparatif des propriétés tinctoriales de tous les produits fera l'objet du cinquième chapitre [1]).

---

[1]) Pour désigner la position des substituants dans la molécule de l'anthraquinone nous ferons emploi de la numérotation habituelle de ses atomes de carbone: les atomes de carbone 1, 4, 5, 8 étant nommés d'une manière générale « α », ceux numérotés 2, 3, 6 et 7 étant désignés par la lettre « β ».



CHAPITRE I.

MATIÈRES INTERMÉDIAIRES

A. Les Aminoanthraquinones.

Les aminoanthraquinones qui sont à la base des composés que nous avons étudiés et sur lesquelles nous n'insisterons pas d'avantage, ont été mentionnées pour la première fois par MM. Graebe et Liebermann[1]) et Bœttger et Petersen[2]) dans les années 1870 à 1872. Elles sont entrées dans le domaine industriel par des brevets pris en 1878 par Prizram et Cie, à Vienne[3]) et depuis par une foule d'autres brevets très importants[4]) qui assuraient l'exploitation de quelques nouveaux procédés de fabrication.

---

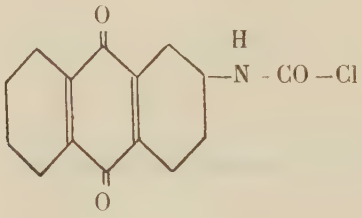
[1]) Berl. Ber. 3,905 } Comp. Ber. 14,978
[2]) Ann. 160,145; 166,177 } 12,1567

[3]) brevet allemand 6526

[4]) » » 148110 288996 et Ber. 30 2862
267212 295624
273810 287756

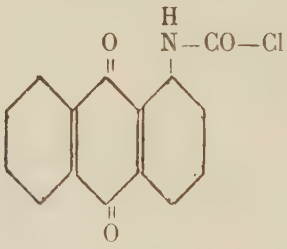
B. Les chlorures des acides anthraquinonyl-carbaminiques.

Les brevets concernant la 2-2′ dianthraquinonyl-urée [1]) ainsi que des brevets originaux [2]) mentionnent un chlorure d'urée auquel ils assignent la formule :



composé dont l'atome de chlore au voisinage du groupement carbonyle dans la chaîne latérale est doué d'une avidité de réaction et d'une mobilité très grande.

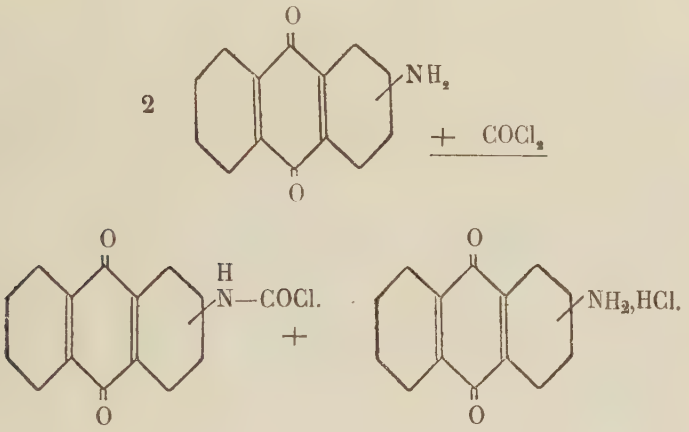
Nous avons répété la synthèse de ce composé et avons également préparé le dérivé α correspondant encore inconnu :



[1]) Brevet allemand 232739

[2]) » » 241822

Nous avons pu constater que par l'action du phosgène gazeux à froid et en excès sur les aminoanthraquinones on obtient ces chlorures d'urées exclusivement et non un mélange de chlorure acide et de chlorhydrate de la base mise en jeu, cas qui se produit quand on fait réagir le phosgène sur des amines aromatiques telles que: l'aniline, la diphénylamine, dinaphtylamine, phénitidine etc. [1]). On devrait s'attendre à voir la réaction se poursuivre d'une manière analogue dans la série de l'anthraquinone d'après le schéma:

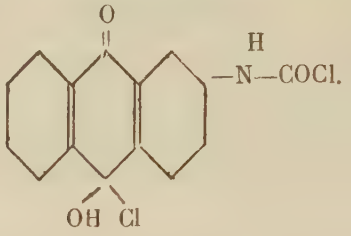


Il résulterait donc de cette réaction un mélange de produits très difficile à séparer, vu la sensibilité extrême de l'un de ses constituants.

En réalité la réaction ne s'arrête pas là. Comme le dit le brevet allemand 241822 pour le dérivé β nous avons pu constater pour le dérivé α également que l'action prolongée

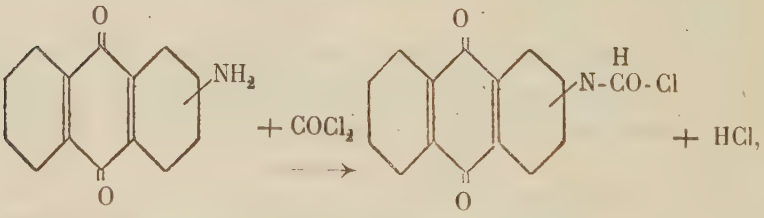
[1]) Comparez Ber. 9, 396
Bull. Soc. chim. nouvelle serie
25,251 (1876)
Ber. 23, 428

du phosgène mène à la disparition du chlorhydrate de la masse de réaction. Il ne nous a cependant pas été possible de saisir des produits intermédiaires correspondant à une formule :



tels que les envisage le brevet pour expliquer cette réaction. Nous nous trouvons apparemment ici une fois de plus en présence d'une réaction toute particulière à la série anthraquinonique, telles qu'elles ont été découvertes en grand nombre dans les dernières années. Nous ne citerons ici comme exemples frappants que l'introduction directe du groupe — OH par l'acide sulfurique fumant en présence d'acide borique[1]), les différences lors de la sulfonation selon la présence ou absence de mercure, les nombreuses réactions d'échange de substituants, tels que — SO_3H contre — Cl par le chlore naissant etc.

Nous admettons donc que la réaction entre phosgène et aminoanthraquinone a lieu d'après le schéma suivant :



[1]) Comp. Conf. de M. Rob. Schmidt. Bull. Soc. Ind de Mulhouse 1914 p. 410.

La température ne dépassant pas 50°, le deuxième atome de. chlore du reste phosgénique ne réagit pas avec l'aminoanthraquinone en présence pour former une dianthraquinonylurée, par contre nous verrons plus bas que la réaction marche entièrement dans ce sens quand on élève la température à 170°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'acide 1-anthraquinone chlorcarbaminique.

On introduit en agitant dans une suspension de 22,3 gr d'α-aminoanthraquinone dans 200 grs. de nitrobenzène sec pendant 2 heures un courant de gaz phosgène sec à une température ne dépassant pas 40°. La couleur du liquide passe bientôt du rouge au brun. On filtre à la trompe le produit solide jaune qui se sépare, le lave rapidement avec du tétrachlorure de carbone et sèche dans le vide. Le contact avec l'air humide altère le produit. Rendement 27,2 gr = 95 % de la théorie.

Vu son instabilité nous ne l'avons pas recristallisé, mais purifié en le suspendant dans le tétrachlorure de carbone dans un flacon fermé pendant plusieurs jours et en agitant souvent. Pour l'analyse nous avons encore lavé le produit ainsi nettoyé avec du benzène et séché dans le vide. Le P. F. est de 243°, donc celui de l'α-amino-anthraquinone, à 120° une décomposition se manifeste par un brunissement.

Il se dissout en rouge orangé dans l'acide sulfurique concentré, en même temps il y a décomposition, qui est accompagnée de décoloration. La solution diluée par l'eau

dépose des flocons rouges, que nous avons reconnu être de l'α -amino-anthraquinone, (P. F. 243°).

Avec la soude caustique diluée et concentrée le produit est également hydrolysé rapidement.

La dissolution dans la pyridine est colorée en rouge, par cristallisation il s'en sépare de l'α -amino-anthraquinone (P. F. 243°). Le produit est donc éminemment instable et sensible aux agents hydrolysants, instabilité dûe à la position α du substituant. Nous verrons que le chlorure isomère β jouit d'une stabilité relativement bien plus grande.

Dosage. N. $C_{15}H_8O_3NCl$ = 295.

Substance: 354 mgr. t. = 22°, p. = 746 mm

obtenu 14,8 cm³ N.

trouvé N 4,75 %

calculé N 4,91 %

Cl. (Carius) 255 mgr. substance 122,5 mgr. AgCl

trouvé Cl 11,89 %

calculé 12,28 %.

L'acide 2-anthraquinonechlorcarbaminique

$$= C_{14}H_7O_2 - \overset{H}{N}\text{-}CO\text{-}Cl.$$

La préparation de ce corps, qui devait nous servir à de nombreuses synthèses, est décrite dans un brevet des Farbwerke Hœchst a. M.[1])

---

[1]) brevet allemand 241822.

On fait réagir dans les conditions précitées le phosgène sur la β -aminoanthraquinone. La réaction est terminée quand une tâte prélevée et transposée avec de l'aniline donne une matière colorante jaune de nuance pure à la teinture sur coton en cuve. Le produit filtré, lavé et séché dans le vide est gris, à l'air il devient bientôt légèrement jaune. Le rendement est presque théorique. Le P. F. est supérieur à 300°, mais peu net. A 230° une décomposition peut être constatée par un brunissement.

Pour la purification avant l'analyse nous avons procédé comme pour le dérivé α.

Dosage. *N* $C_{15}H_8O_3Cl$ = 295 24° 750 mm de pression trouvé 12,6 cm^3 N.

N trouvé % 4,87

calculé % 4,91

Cl (Carius) 234,5 mgr de substance 112,2 mgr AgCl.

Cl trouvé % 12,00 %

Cl calculé % 12,28 %.

Le produit est insoluble dans l'eau ; dans l'alcool, l'éther, le benzène il est très peu soluble, un peu plus dans le toluène chaud. A l'ébullition dans le toluène il perd une molécule d'acide chlorhydrique et se transpose en β -anthraquinone-isocyanate décrit dans le brevet allemand 224490 [1]).

Dans la pyridine il se dissout avec une coloration rouge intense, par refroidissement on obtient une matière colorante jaune brevetée [2]) de constitution inconnue.

---

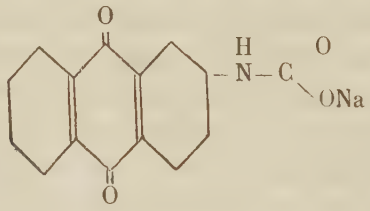
[1]) Comp. Ber. 17, 1284.

[2]) brevet all. 236982.

Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout avec coloration orangé-rouge, solution qui diluée par l'eau, laisse déposer des flocons jaunes-orangés.

L'atome de chlore du dérivé β possède également une grande mobilité, mais le composé est cependant bien plus stable que son isomère α. Avec l'eau froide il jaunit, à chaud il devient orangé, de même avec le carbonate de soude.

En faisant agir la soude caustique de 5 % à 50 à 60° nous avons constaté une dissolution, de laquelle on peut précipiter par salage après filtration un corps jaune insoluble dans l'eau. Nous l'avons filtré, lavé à l'eau et à l'alcool. Séché il constitue une poudre faiblement colorée en jaune. Suspendu dans l'eau et additionné d'acide acétique on constate un dégagement de gaz carbonique, avec l'acide sulfurique il y a également effervescence avec dégagement d'acide carbonique. En outre, il est insoluble au moins en majeure partie dans des solvants comme la pyridine ou le nitrobenzène qui à chaud dissolvent facilement les amino-anthraquinones. Ces réactions et l'analyse du composé démontrent que nous nous trouvons en présence d'un sel sodique de l'acide β -carbaminique de l'anthraquinone :



dont l'acide libre formé par neutralisation se décompose spontanément.

Dosage de sodium.

62,7 mgr de substance 15,6 mgr Na_2SO_4.
trouvé Na 8,05 %
calculé Na 7,96 %

C. Les uréthanes de l'anthraquinone.

Les uréthanes de l'anthraquinone, ainsi que leurs dérivés substitués ne sont guère mentionnées dans la littérature. Seule la β-anthraquinonyl-uréthane fait l'objet d'un brevet [1]). En outre elle est mentionnée dans les brevets de préparation des dianthraquinonyl-urées [2]). Comme nous espérions trouver dans ces composés un moyen facile d'arriver aux dianthraquinonyl-urées nous nous sommes proposés leur préparation. Nous avons préparé ainsi l'α et la β uréthane ainsi que les dérivés de l'α substitués en position 4 par les radicaux

$$-\ NO_2,\ -\ OH,\ -\ OCH_3 \text{ et } \overset{H}{N} - COC_6H_5.$$

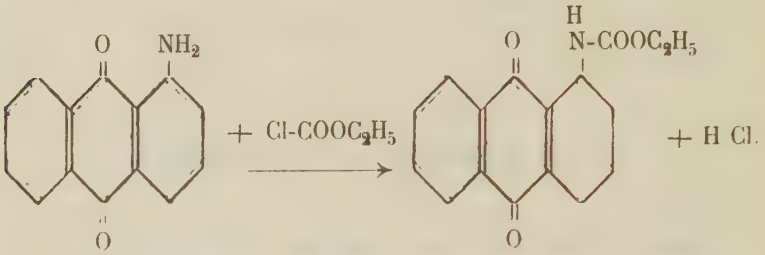
Nous tenons à signaler dès maintenant que si la 2—anthraquinonyl uréthane nous a permis d'arriver à la 2--2' dianthraquinonyl-urée il ne nous a pas été possible d'obtenir dans nos essais à partir des uréthanes les urées 1—1' que nous cherchions. Nous avons préparé ces uréthanes d'après la méthode générale qui emploie l'éther éthylique de l'acide chlorcarbonique et le fait réagir sur les différentes amines.

---

[1]) brevet allemand 167410.

[2]) » » 236375.

Comme milieu de réaction nous nous sommes servi du nitrobenzène. Les rendements ont été presque toujours voisins du rendement théorique.



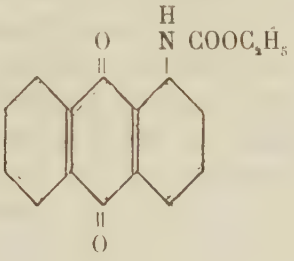
Les uréthanes de l'anthraquinone sont des substances cristallisant bien, leur coloration en substance est toujours plus faible que celle des bases correspondantes, c.-à-d. l'introduction du groupe acyle exerce une influence hypsochrome en affaiblissant la valeur auxochromique du groupe amino dans les sens: vert, bleu, violet, rouge, orangé, jaune.

La 1—anthraquinonyluréthane.

On ajoute à une suspension de 20 grs d'α aminoanthraquinone dans 200 grs de nitrobenzène 12 grs d'éther éthylchlorcarbonique et fait bouillir $^1/_2$ à $^3/_4$ d'heure au reflux. Le dégagement d'acide chlorhydrique doit avoir cessé complètement. Au refroidissement le produit se sépare sous forme de paillettes jaunes. On filtre à la trompe, lave bien à l'alcool et à l'éther. Le produit peut être recristallisé de l'acide acétique cristallisable, de l'anisol ou de la pyridine mélangée d'eau. On obtient finalement des paillettes jaunes du P. F. 215°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène, le toluène, l'alcool froid, l'éther, assez solubles dans l'acide

acétique glacial et l'alcool chaud. Elles sont facilement solubles dans le nitrobenzène et l'anisol.

Le produit ainsi obtenu auquel revient la formule :



est soluble avec coloration rouge-brune dans l'acide sulfurique de 66° Bé, aprés dilution il en précipite sous forme de flocons orangés. Si l'on chauffe la solution sulfurique on obtient l'aminoanthraquinone en retour.

Dosage. N. 268,3 mgr de substance t = 21° p. = 752 mm trouvé N. 10,2 cm³

trouvé N 4,68 %

calculé N 4,75 %

La 2—anthraquinonyluréthane.

Nous l'avons préparée d'après le brevet allemand 167410 et d'après la même méthode que la précédente en partant de la β-aminoanthraquinone. Elle constitue des cristaux jaunes beaucoup plus clairs que le dérivé α que nous venons de décrire, différence qui se retrouve dans la série de l'anthraquinone régulièrement entre des dérivés α et β.

Le P. F. du dérivé β recristallisé plusieurs fois est de 275°. On emploie de préférence un mélange de pyridine et

d'eau pour cette purification. Les solubilités sont sensiblement les mêmes que celles du dérivé α. La dissolution dans l'acide sulfurique par contre est colorée en orangé-rouge. A la dilution le composé se sépare sous forme de flocons jaune-verdâtres très peu colorés. Comme il a déjà été souligné par M. Battegay[1]) pour le cas des dibenzoyldiaminoanthraquinones nous avons d'une manière générale pu constater tout d'abord qu'il fallait juger la coloration de composés anthraquinoniques non pas d'après la coloration des substances cristallisées mais d'après celle des produits amorphes précipités des dissolutions dans l'acide sulfurique conc. par l'eau. Ensuite il semble du reste acquis que cette coloration correspond aussi aux nuances que donnent les produits en question à la teinture sur coton.

Dosage. N. 290 mgr de substance $t = 22^0$ $p = 745$ mm 12,5 cm^3N_2

calculé p. $C_{17}H_{13}O_4N = 285$. N 4,75%
trouvé N 4,65%

La 4—nitro—1—anthraquinonyle-uréthane.

Pour la préparation de ce composé nous sommes partis de la 1—amino—4—nitro-anthraquinone qui est obtenue d'après le procédé de MM. Nœlting et Wortmann[2]) par nitration de l'acétyl—1—amino-anthraquinone et désacétylation. Nous avons fait agir sur cette base l'éther éthyl-chlor-

---

[1]) Conférence faite à la Société Industrielle de Mulhouse. Comp. Battegay & Claudin, Chimie et Industrie. Novembre 1921 page 592.

[2]) Berichte 39, 638.
Brev. all. 125391.

carbonique. La nitration directe des anthraquinone-uréthanes fait l'objet de brevets français et allemands [1]).

Nous avons obtenu par action d'une molécule-gramme d'éther éthyl-chlorcarbonique sur une molécule-gramme de base un produit qui après recristallisation de la pyridine accusait un P. F. de 245° et constitue des cristaux bruns. Sa dissolution sulfurique est orangée, après dilution et neutralisation il se sépare des flocons orangés. Il est peu soluble dans les solvants ordinaires, bien soluble dans le nitrobenzène et l'anisol.

Dosage. N substance 312 mgr. t = 18° 746 mm N trouvé 22,1 cm^3

calculé p. $C_{17}H_{12}O_6N_2$ (p. mol. = 342) N 8,22 %

trouvé N 8,16 %

La 4-oxy-1-anthraquinonyluréthane.

Nous avons obtenu la 4-oxy-1-amino-anthraquinone qui nous servit de produit de départ d'après la méthode découverte par M. R. Schmidt [2]), qui fait agir l'acide sulfurique de 66° en présence d'acide borique sur l'amino-correspondant et dont les détails sont décrits dans le mémoire du brevet. On peut encore introduire directement le groupement oxhydryle par l'oleum de 80 % de SO_3 libre [3]). Nous avons préparé son uréthane par la méthode habituelle. Le groupe OH ne réagit pas dans ces conditions avec l'éther-éthyl-

---

[1]) brevet français 355326.
» allemand 167410.

[2]) brevet all. d'addition 164 727.

[3]) » » 154 353.

chlorcarbonique, parce que l'uréthane obtenue donne, à froid, avec la soude caustique de 40° Bé additionnée d'une goutte d'alcool un sel sodique violet.

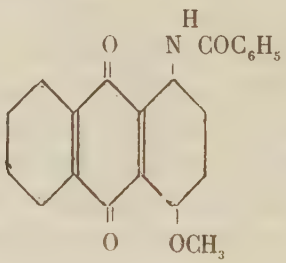
L'uréthane elle-même, obtenue pure par recristallisation de la pyridine, constitue de jolis cristaux rouges du P. F. 225°. La dissolution dans l'acide sulfurique de 66° Bé est rouge écarlate, le produit amorphe reprécipité est rouge.

Dosage. N 420 mgr. de substance t = 20° p. = 750 mm N trouvé 16 cm^3

calculé pour $C_{17}H_{13}O_5N$ = 311 N 4,50%
trouvé N 4,38%

La 4-méthoxy-1-anthraquinonyl-uréthane.

Nous l'avons obtenue également par action de l'éther éthyl-chlorcarbonique sur la 4-methoxy-1-aminoanthraquinone, qui sert à la Maison Baeyer & Cie. à Leverkusen comme matière première dans la préparation de l'Ecarlate Algol G[1]), qui est son dérivé monobenzoylé:



Nous avions un échantillon de la base à notre disposition. Elle forme des cristaux noirs-violets, tandis que

[1]) brevet allemand 225232.

l'uréthane obtenue par nous par cristallisation de la pyridine à l'état pur se présente sous forme de belles aiguilles rouges, à reflet jaunâtre, du P. F. de 230°. La dissolution dans l'acide sulfurique est rouge, le produit reprécipité rouge-brique. Nous nous trouvons bien en présence d'un dérivé méthoxylé car il ne donne pas de coloration avec la soude caustique à froid, l'uréthane non méthoxylé se dissout par contre avec coloration violette.

Dosage. N Substance 397 mgr t = 19° p. = 745 mm
N trouvé 14,2 cm³

calculé N pour $C_{18}H_{15}O_5N$ 4,31 %
trouvé 4,10 %

La 4-aminobenzoyl -1- anthraquinonyluréthane.

Pour arriver à ce composé nous avons fait agir sur la 1—4 aminonitroanthraquinone le chlorure de benzoyle en milieu de pyridine et réduit par le sulfure de sodium aqueux la 4-benzoylamino 1-nitro-anthraquinone ainsi formée. En faisant agir à son tour une molécule d'éther éthylchlorcarbonique sur une molécule de cette diamine acylée nous avons obtenu un composé rouge, que nous avons recristallisé de la pyridine mélangée avec peu d'eau. Il se présente sous forme de belles aiguilles rouges, solubles dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge-violette. Par l'eau il en reprécipite sous forme de flocons amorphes rouges. La solution sulfurique chauffée décèle la mise en liberté d'acide benzoïque par son odeur caractéristique, indice de l'hydrolyse intervenue.

Dosage. N $C_{24}H_{18}O_5N_2$ (=414) Substance=282 mgr.
p. = 743 mm t.=17°
trouvé N_2 16,2 cm³ calculé N 6,76 %
trouvé N 6,61 %

Après avoir décrit la préparation et les propriétés essentielles de ces uréthanes nous tenons encore à mentionner le fait tout à fait remarquable qu'elles jouissent d'une grande stabilité vis-à-vis des alcalis aqueux. Les dérivés α et β supportent par exemple parfaitement l'ébullition avec une soude caustique de 30 %. Vis-à-vis la soude alcoolique les uréthanes sont également stables. Elles forment des sels de coloration différente, qui sont hydrolysés par addition d'eau. Cette stabilité vis-à-vis des alcalis disparaît cependant, dans le cas des dérivés de la série α que nous avons étudiés, si on les soumet simultanément à une réduction alcaline. Cette opération est, comme on sait, nécessaire quand on veut les teindre sur coton. Nous avons pu constater que les dérivés en question sont instantanément scindés par hydrolyse quand on les réduit avec l'hydrosulfite alcalin à 30 à 40°, température au-dessous de laquelle on n'arrive pas à les réduire. Aussi les teintures obtenues ne correspondent pas aux uréthanes mais aux nuances que donnent les dérivés non acylés — c'est-à-dire les aminoanthraquinones correspondantes.

En outre, nous avons confirmé cette hydrolyse de l'α uréthane, en introduisant dans la liqueur filtrée contenant le dérivé réduit un courant d'air pour le réoxyder. Le produit récupéré et recristallisé 2 fois de la pyridine montre le P. F. de 243° et est donc de l'α aminoanthraquinone pure. Comme

---

Voyez thèse, chapitre V.

il ressort de la comparaison des teintures des autres dérivés que nous avons décrits[1]) cette sensibilité existe aussi pour les dérivés substitués par le groupe NO_2 (qui dans la cuve est réduit en NH_2) par $-OH$, $-OCH_3$ et $NH-COC_6H_5$.

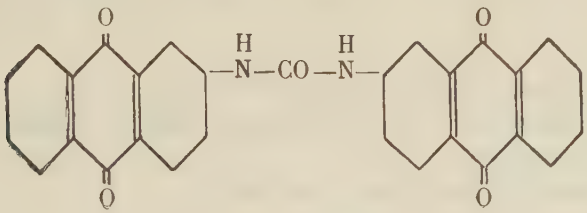
Comme nous l'avons mentionné plus haut seules les α uréthanes réduites sont scindées par l'alcali. La β anthraquinonyl-uréthane par contre est stable et teint en cuve alcaline le coton avec la coloration que possède le produit amorphe précipité de la solution sulfurique par l'eau. En outre, le produit retiré de la cuve après réoxydation, recristallisé est jaune et montre un P. F. de 275°, qui est bien celui de la β anthraquinonyl-uréthane.

La β anthraquinonyl-uréthane supporte donc parfaitement la réduction alcaline, fait très important permettant de la teintre par cuvage sur coton.

CHAPITRE II.

A. Les Dianthraquinonylurées simples.

Comme nous l'avons dit plus haut le point de départ pour notre étude a été la différence frappante entre les constitutions des colorants « Algol » qui sont des dérivés acylés de l'1- aminoanthraquinone et du « Jaune Hélindone 3GN », désignation commerciale pour la 2-2' dianthraquinonyl-urée.



Cette dernière est du reste la seule 2- aminoanthraquinone acylée employée en pratique. Cette différence a déjà été signalée par MM. Battegay et Claudin [1]). Ils ont rappelé à cette occasion les expériences exécutées par M. K. Gebhardt [2]) d'après lesquelles le Jaune Hélindone en nature et teint sur coton présente des réactions différentes. Cet auteur en concluait l'existence de forces attractives chimiques spéciales entre le colorant fixé et la fibre, forces qu'il représentait même graphiquement dans une formule de constitution.

Nous aurons par la suite l'occasion de revenir sur cette question qui nous a amené à faire quelques expériences, qui nous paraissent concluantes.

La préparation de la 2-2' dianthraquinonylurée fait l'objet de plusieurs brevets. Ils ont été accordés presque exclusivement à la maison « Hœchster Farbwerke » en février et mars 1909. Nous avons réuni dans le tableau suivant les différentes méthodes consignées dans ces brevets et nous verrons par la suite que nous avons appliqué les mode de préparation N^{os} I, II, III, le procédé IV n'ayant donné aucun résultat positif et la méthode V n'ayant pas été examinée.

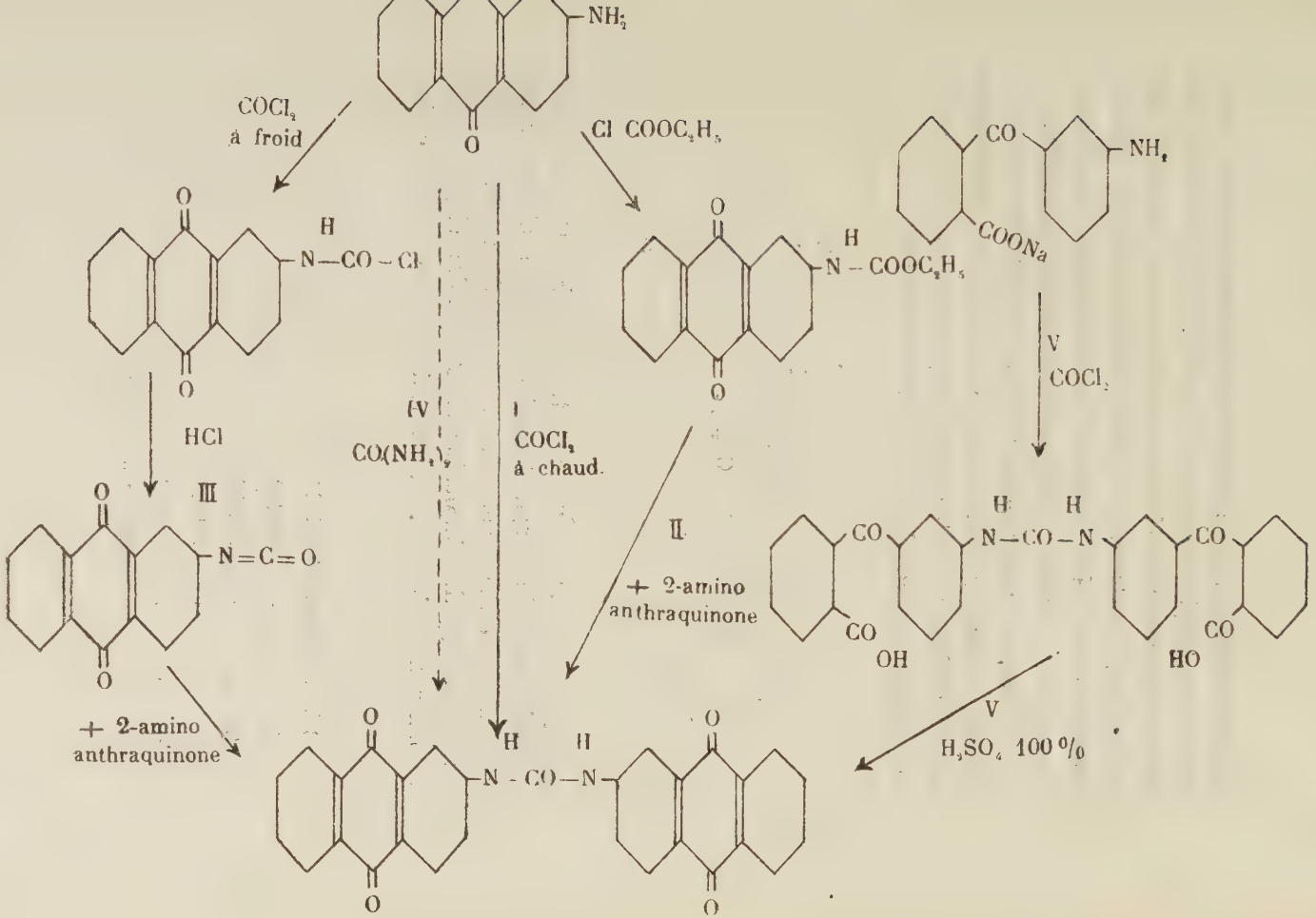
La méthode principale — qui doit être celle employée pour la fabrication industrielle du Jaune Hélindone 3GN parcequ'elle donne de bons rendements — est celle qui se sert du phosgène gazeux. Il s'agit de le faire intervenir dans des conditions qui permettent soit de relier en une seule opération les deux molécules d'aminoanthraquinone par le pont carbonique [1]) soit de passer par la phase intermédiaire

---

[1]) J. Claudin, thèse Strasbourg, juillet 1921.

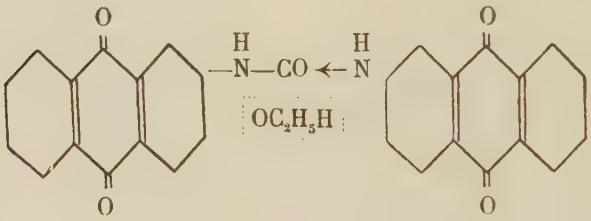
M. Battegay et J. Claudin, Chimie et Industrie, Novembre 1921, page 592.

[2]) Journal f. prakt. Chemie 1911, page 625.


NH2
O
COCl2
à froid
Cl COOC2H5
CO
NH2
COONa
O
H
N—CO—Cl
O
H
N—COOC2H5
O
V
COCl2
HCl
IV
CO(NH2)2
I
COCl2
à chaud
II
+ 2-amino
anthraquinone
O
III
N=C=O
O
H H
CO
N—CO—N
CO
CO
OH
CO
HO
+ 2-amino
anthraquinone
V
H2SO4 100 %
O
H H
N—CO—N
O
O

du chlorure de l'acide 2-anthraquinone-carbaminique[1]) (voir le premier chapitre du présent travail). On peut faire agir ce chlorure après l'avoir isolé ou encore, sans prendre cette disposition, directement sur une seeonde molécule d'amino-anthraquinone. Le chlorure 2-anthraquinonyl-carbaminique forme un isocyanate[2]) qui peut être utilisé à sa place[3]).

A côté de cette méthode directe par action du phosgène gazeux un autre procédé[4]) part des uréthanes obtenues par action de l'éther éthyl-chlorcarbonique sur les amino et les fait réagir avec une deuxième molécule d'amino:



On peut également réunir cette synthèse en une seule opération en faisant agir 1 molécule-gramme d'éther chlor-carbonique sur 2 molécules grammes de 2-aminoanthraquinone[5]) ou encore partir d'aryluréthane et le faire réagir sur la 2-aminoanthraquinone[6]). Il est vrai que dans cette dernière

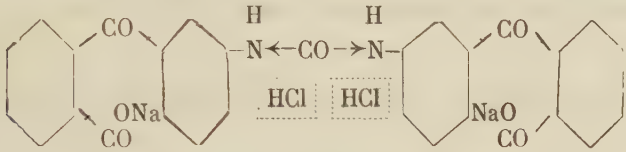
---

[1]) brevet allemand 241822
[2]) » » 224490
[3]) » » 231853
[4]) » » 236375
[5]) » » 242292
[6]) » » 236981 et 238552.

réaction, on n'obtient l'urée 2--2' que comme sous produit en faible quantité à côté de l'arylanthraquinonyl-urée.

Une troisième méthode [1]) se sert, à la place du phosgène, de l'urée elle-même pour synthétiser les dianthraquinonylurées en la faisant agir sur 2 molécules de 2-aminoanthraquinone avec élimination de 2 molécules d'ammoniaque.

Une dernière méthode enfin brevetée par la maison A. G. für Anilinfabrikation à Berlin en 1913 [2]) contourne ces procédés en passant par l'acide méta-amino-ortho-benzoyl-benzoïque, sur lequel on fait réagir le phosgène en présence de substances alcalines :



L'urée ainsi obtenue est transformée par cyclisation, après acidulation, en 2-2' dianthraquinonyl-urée au moyen d'acide sulfurique de 100 %.

Dans notre travail nous n'avons cependant pas utilisé cette dernière méthode (tableau N° V) et nous sommes limités à essayer les différents procédés qui se servent de l'amino-anthraquinone comme produit de départ. Nous tenons à signaler que l'application de la méthode du brevet 236981 (comp. Tableau N° IV) ne nous a pas permis d'obtenir de la 2-2' -dianthraquinonyl-urée quoique nous ayons respecté et varié les indications données.

L'application des méthodes utilisant le phosgène gazeux, soit directement, soit en passant par le chlorure carbaminique

---

[1]) brevet allemand 236981

[2]) » » 281010.

où l'uréthane nous a par contre donné des résultats satisfaisants pour la préparation du Jaune Hélindone 3GN, qui est le dérivé 2-2'.

Quant aux dérivés 1-1' que nous avons synthétisés et que nous décrirons par la suite, nous avons dû nous servir uniquement de la méthode directe au phosgène, les autres ne nous donnant dans nos essais que des mélanges des produits de départ.

Pour la préparation des urées mixtes contenant un reste 2-anthraquinonyl nous avons utilisé avec succès le chlorure 2-carbaminique β, les réactions de condensation avec les différentes amines étant alors toujours très nettes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La 2-2' dianthraquinonyl-urée.

Dans une suspension de 45 gr de 2-aminoanthraquinone dans 400 gr de Nitrobenzène sec on introduit après avoir porté la température à 170—180° en agitant bien un courant modéré du phosgène gazeux séché par l'acide sulfurique. La solution d'abord rouge s'éclaircit bientôt et un dégagement d'acide chlorhydrique se manifeste. Quand celui-ci a cessé (après une heure environ) et quand le poids du phosgène introduit dépasse 15 gr (c. à. d. un excès d'une demie molécule-gramme) on interrompt l'opération, chasse le phosgène encore dissout par un courant d'air à travers la masse de réaction et filtre encore à chaud (à 80° environ) pour ne pas permettre à l'aminoanthraquinone qui n'a pas réagi de cristalliser. On lave le produit obtenu avec de l'alcool chaud pour enlever le nitrobenzène adhérent et avec de l'éther et laisse sècher. On obtient ainsi 35 gr d'un produit cristallisé

en paillettes jaune-d'or, c. à. d. un rendement de 75 % de la théorie.

Des eaux-mères nous avons pu retirer par évaporation et cristallisation encore 5 gr de produit, dont nous avons séparé 3 gr de 2-aminoanthraquinone (P. F. 301°) par extraction au toluène bouillant et 1 gr d'urée 2—2′ mais moins pure.

Le produit obtenu est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, le tétrachlorure de carbone et les autres solvants habituels, même à chaud. Il se dissout peu dans l'anisol et dans le nitrobenzène, ainsi que dans la pyridine à chaud. Pour l'analyse nous l'avons recristallisé du nitrobenzène. Son P. F. était avant et après cette purification $> 360°$, température à laquelle il sublime, donnant un sublimé jaune, qui est comme le produit initial soluble dans l'acide sulfurique concentré avec col. rouge. De ces dissolutions on précipite par dilution le produit sous forme de flocons amorphes jaunes très clair qui représentent donc la véritable coloration du produit.

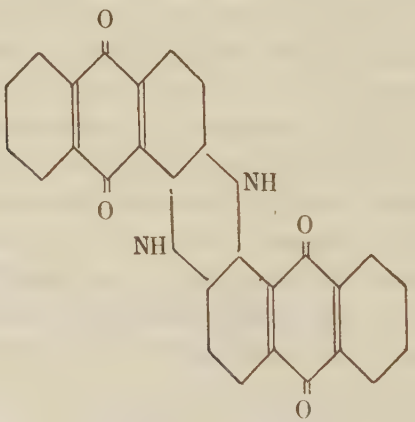
Vis-à-vis de la soude caustique le produit est stable en nature. Teint en cuve alcaline sur coton et réoxydé à l'air il donne cependant un sel violet avec la soude de 40° Bé. Ce fait avait amené M. Gebhardt[1]) à en déduire l'existence de forces spéciales qui fixeraient le colorant réoxydé sur la fibre textile, force qu'il attribue au jeu de valence partielles. Dans son travail sur les dibenzoyldiaminoanthraquinones M. Claudin[2]) a cependant infirmé cette hypothèse en montrant que le Jaune Hélindone 3GN en substance dissout dans l'anisol donnait avec la soude alcoolique le même sel sodique violet. Or nous avons pu apporter une nouvelle preuve à

[1] J. f. prakt. Chemie, 1911, p. 625.

[2]) Thèse Strasbourg, 1921.

l'appui, qui démontre nettement l'insuffiance de l'argumentation de M. K. Gebhardt. Le Jaune Hélindone donne déjà avec la soude caustique aqueuse et même diluée le sel sodique brun-violet à la condition qu'on emploie pour exécuter cette réaction le Jaune Hélindone 3GN sous forme amorphe reprécipité de la solution sulfurique par l'eau. Avec des soudes caustiques dont la concentration peut aller de 5 à 40° Bé nous avons formé le sel brun-violet. Nous attribuons par conséquent la coloration que donne le colorant teint sur fibre avec l'alcali simplement à l'état de fine division, réalisée in vitro par la précipitation de la solution sulfurique par l'eau.

Pour démontrer que nous nous trouvions bien en présence de la 2—2′ dianthraquinonyl-urée nous avons soumis le produit à la saponification par l'acide sulfurique de 90% en chauffant pendant 1 heure à 150°. Par dilution et recristallisation du produit précipité nous avons obtenu uniquement de la 2-amino-anthraquinone. (P.F. 301°). Par la fusion alcaline oxydante d'après Bohn [1]) nous avons également d'abord hydrolysé l'urée et transformé ensuite en indanthrène



[1]) Ber. 36, 1258.

identifié par sa coloration bleue, par sa teinture bleue sur coton, qui avec l'hypochlorite de chaux verdit par suite de la transformation de l'hydrazine en azine de l'anthraquinone.

Dosage. N 305,5 mgr. de substance t = 27°, p. = 742 mm.

mesuré N 16,5 cm³ calculé p. $C_{29}H_{16}O_5N_2$ = 472 N 5,95 %

trouvé N 5,93 %

C et H. S = 236,4 mgr. CO_2 638 mgr. C % 73,62 %

H_2O 69,8 mgr. H % 3,34 %

calculé C 73,75 %

„ H 3,39 %

Comme nous l'avons dit plus haut on peut aussi synthétiser la 2—2′ dianthraquinonylurée à partir de la 2-uréthane ou du 2-chlorure-carbaminique et de la 2-aminoanthraquinone.

Mode opératoire. On dissout 2,85 gr de 2-chlorure ou 2,95 gr d'uréthane dans 30 cm³ de nitrobenzène et 2,23 gr de 2-aminoanthraquinone dans 20 cm³ de Nitrobenzène. On mélange les deux solutions et chauffe pendant 12 heures au reflux. On filtre après refroidissement à 50°, de cette manière les petites quantités des réactifs qui peuvent être en excès passent dans les eaux-mères. On recristallise le produit filtré et lavé du Nitrobenzène, dans lequel il est difficilement soluble. P. F. 360° Il est identique dans ses propriétés avec le produit obtenu par voie directe.

La 1-1′ dianthraquinonyl-urée.

Nous avons préparé l'urée isomère 1-1′ encore inconnue d'après la même méthode, en employant le phosgène en excès à la température de 180°. Pour arriver à des rende-

ments convenables nous avons trouvé nécessaire d'ajouter à la masse de réaction préalablement la quantité calculée d'acétate de soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé dans la réaction. Cette précaution s'impose vu la grande sensibilité de l'urée 1—1' vis-à-vis des agents hydrolysants. Nous avons alors procédé comme pour l'urée 2—2' et obtenu un rendement de 72 % de la théorie. Le produit brut se présente sous forme de cristaux jaunes très semblables à ceux de l'urée 2—2'. Avant et après recristallisation du nitrobenzène le P. F., était de 350°, température à laquelle l'urée commence à sublimer en donnant un sublimé rouge, que nous avons pu identifier comme étant de l'α aminoanthraquinone (P. F. 243°). La sublimation est donc accompagnée d'une décomposition de l'urée, première différence d'avec-l'isomère 2—2'.

La dissolution dans l'acide sulfurique concentré est rouge, par dilution on en précipite des flocons de coloration orangé, qui représentent la véritable coloration du produit. L'urée 2-2' précipitée dans les mêmes conditions est jaune-clair. Si on abandonne la solution sulfurique à température ordinaire la décomposition de l'urée 1—1' est déjà complète après 12 heures. Après dilution et recristallisation de la pyridine, le produit précipité représente de l'α amino-anthraquinone (P. F. 243°). Cette décomposition nous démontre également que nous nous trouvons en présence du dérivé 1—1' puisque du produit d'hydrolyse nous n'avons pas pu retirer de β amino-anthraquinone. Une migration ou transposition n'est donc pas intervenue. La sensibilité aux agents hydrolysants acides est donc très grande.

La soude caustique de toute concentration est sans influence apparente sur le produit. Avec le produit amorphe on arrive cependant à former des sels alcalins bruns-violets

comme pour le dérivé 2—2'. La fusion alcaline donne de l'indanthrène également.

Dosage. N 418 mgr. de substance t = 21° p = 731 mm
calculé N 5,95 %
N recueilli 21,8 cm^3 trouvé N 5,85 %

C et H. Substance 283,7 mgr. CO_2 764,2 mgr. C % 73,48 %
H_2O 86,5 mgr. H % 3,41 %

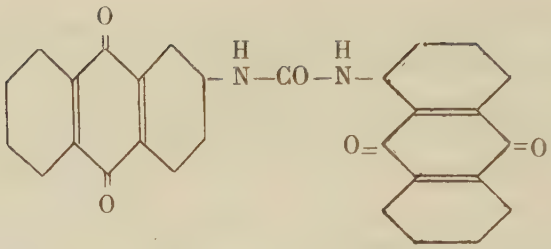
calculé C % 73.75 %
« H % 3,39 %.

Les essais que nous avons entrepris pour synthétiser l'urée 1—1' en partant du chlorure carbaminique ou de l'uréthane α en le faisant agir en milieu nitrobenzénique ou de naphtaline fondue sur l'α aminoanthraquinone n'ont pas abouti. Nous n'avons pu retirer du produit de réaction aucun composé fondant plus haut que 243°, qui est le point de fusion de l'α aminoanthraquinone.

La 1-2'dianthraquinonylurée.

Nous avons préparé cette urée qui est l'isomère mixte des deux premières d'après une méthode un peu différente. En effet, si l'on fait réagir le phosgène dans les conditions précitées sur un mélange d'1 et de 2—aminoanthraquinone il est possible qu'on obtienne au lieu de l'urée 1—2' d'une part du dérivé 1—1' et d'autre part du dérivé 2—2' ou des mélanges des trois.

Nous avons donc préféré faire réagir le chlorure carbaminique β isolé sur l'α aminoanthraquinone pour synthétiser notre urée mixte:



Il est très curieux de constater que lorsque nous avons essayé de nous servir du chemin inverse c.-à-d. de faire agir le chlorure carbaminique α sur la β-aminoanthraquinone, nous n'avons pas obtenu trace de l'urée 1—2' recherchée, mais bien un mélange d'α et de β-aminoanthraquinone. Nous avons constaté qu'il était également impossible dans les conditions dans lesquelles nous avons fait nos essais — en nous servant de la naphtaline fondue comme milieu de réaction — d'obtenir cette urée à partir de l'1-uréthane, composé que nous avons décrit dans le premier chapitre du présent travail. Par contre, on arrive à la synthétiser en faisant réagir le 2-uréthane en milieu de naphtaline fondue pendant 6 heures à 210° sur l'α-aminoanthraquinone. Il est vrai que le rendement ne dépassait pas 40% de la théorie.

Mode opératoire [1]). 2,23 gr d'1-aminoanthraquinone sont mélangés avec 2,85 gr de 2-chlorure carbaminique et dissous dans 50 cm³ de Nitrobenzène. On chauffe au reflux pendant 2 heures en agitant. Le dégagement d'acide chlorhydrique cesse après 3/4 d'heure. On laisse refroidir, filtre, lave à l'alcool chaud et à l'éther. Le produit sec est recristallisé du nitrobenzène, dans lequel il est assez difficilement

[1]) selon brevet allemand 236375.

soluble. Après deux recristallisations le produit qui fondait à 320° à l'état brut, fond à une température 360° et sublime en même temps avec sublimé jaune. L'urée mixte est donc comme la 2—2' stable à la sublimation à l'encontre de la 1—1'. Elle forme une poudre cristaline jaune. Rendement 60 %.

La solution dans l'acide sulfurique est rouge-orangé. Elle peut être abandonnée sans décomposition. Après 3 semaines un échantillon avait gardé sa couleur initiale, tandis que le dérivé 1—1' se décolore par hydrolyse après 12 heures.

Par dilution on précipite des flocons jaunes, légèrement brunâtres, représentant la véritable couleur du produit. Nous la retrouverons plus tard quand nous examinerons les propriétés tinctoriales.

Les conditions de solubilité dans les solvants organiques sont les mêmes pour les 3 urées isomères, elles sont toutes insolubles dans l'alcool et l'éther, le benzène etc. Il n'y a que l'anisol, le nitrobenzène et la pyridine qui en dissolvent des quantités appréciables.

Dosage. N 230 mgr de substance t = 24° p = 752 mm.
N mesuré 12,8 cm³ N calculé % 5,95 %
trouvé % 6,14 %.

Pour prouver que le produit obtenu et purifié représentait bien une urée mixte nous avons hydrolysé 5 gr du produit par l'acide sulfurique de 90 % à chaud.

Nous avons pu retirer du produit précipité ensuite par dilution et par cristallisation fractionnée de la pyridine mélangée d'eau 2,1 gr d'α-amino et 1,9 gr de β-aminoanthra-

quinone. Nous pouvons donc affirmer qu'il n'y a pas de migration lors de la synthèse et que le produit représente l'urée mixte recherchée.

B. Les dianthraquinonyl-urées substituées.

Après l'étude des 3 dianthraquinonyl-urées, que nous venons de décrire, nous nous sommes proposés d'étudier également l'influence qu'exercait l'introduction de substituants dans les noyaux anthraquinoniques sur la couleur et les propriétés tinctoriales de ces urées.

On sait par ailleurs[1]) que l'influence bathochrome c. à. d. l'approfondissement de la nuance dans le sens:

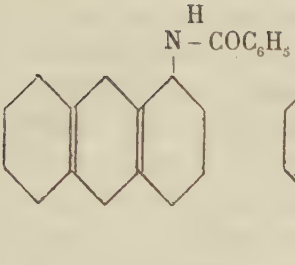
jaune
orange
rouge
violet
bleu
↓ vert

atteint son maximum lors de la disubstitution de l'anthraquinone quand le premier groupement auxochrome se trouve placé en position α (position 1) et quand le second auxochrome est alors introduit dans le chromogène en position 4, donc dans le même noyau benzénique que le premier déjà existant et en position para p. rapport à celui-ci.

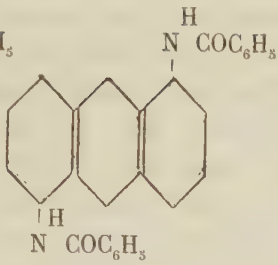
Nous illustrons cette régularité par quelques exemples de la série des colorants Algol:

---

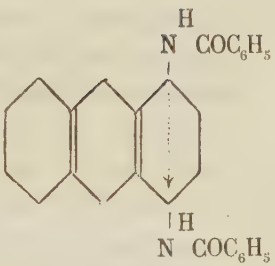
[1] Conf. de M. R. Schmidt, loc. cit.



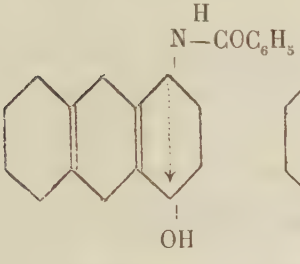
Jaune Algol G.



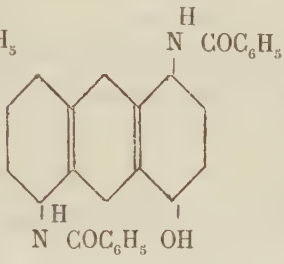
Jaune Algol R.



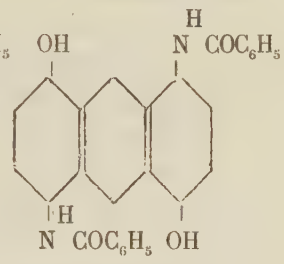
Rouge Algol 5 G.



Rose Algol R



Rouge Algol brillant 2 B



Bleu Agol 3 R

Nous avons donc étudié l'influence des groupements auxochromes les plus importants : NH_2, (par réduction du dérivé nitré), OH, OCH_3 et $N\text{-}COC_6H_5$. Pour arriver à ces urées portant le pont carbonique en 1—1′ et les substituants en position symétrique par rapport à celui-ci en 4—4′ nous nous sommes servis de la méthode qui nous avait déjà conduit à l'urée simple 1—1′ : action du phosgène à chaud en présence d'acétate de soude sur les bases aminées correspondantes.

Nous ne reviendrons pas sur la préparation de ces dernières, qui est connue et que nous avons résumée dans le premier chapitre du présent travail lors de la synthèse des uréthanes correspondantes.

Il est à signaler que pour éviter l'emploi malaisé du phosgène gazeux, qui est très toxique, nous avions d'abord essayé de synthétiser ces urées à partir des uréthanes décrites dans le premier chapitre. Malgré plusieurs essais dans lesquels nous avions varié les conditions de milieu et la durée de chauffer, nous n'avons pas obtenu d'urée, mais des mélanges des produits de départ séparables par cristallisation fractionnée. Les produits obtenus fondaient déjà peu au dessus de 200° et leurs propriétés tinctoriales étaient celles des amino correspondants

La méthode au phosgène à laquelle nous avons alors eu recours donne de meilleurs résultats et permet de synthétiser ces urées substituées.

La 4—4′ dinitro- 1 —1′ dianthraquinonyl-urée.

Mode opératoire. On introduit en agitant dans une solution de 26,8 gr ($^1/_{10}$ molécule — gr) de 1—4 aminonitro-anthraquinone dans 150 gr de Nitrobenzène à laquelle on a ajouté 25 gr d'acétate de soude anhydre bien pulvérisé environ 15 gr de phosgène sec en maintenant la température entre 170 et 180°. L'opération dure 1 heure environ. On laisse revenir la masse à 100°, filtre à cette température et lave le produit obtenu à l'alcool ou au benzène pour enlever le nitrobenzène adhérent. On le suspend ensuite dans l'eau chaude pour dissoudre les sels minéraux qui y sont mélangés, filtre à nouveau, lave bien à l'eau et sèche. Le produit ainsi obtenu est jaune-foncé cristallin, accuse un P. F. $> 360°$ avec sublimation. Rendement 73 %. Pour l'analyse nous l'avons recristallisé de la pyridine, son P. F. restait à peu près le même. On ne peut guère les déterminer avec beaucoup de présision à ces températures élevées.

La dissolution dans l'acide sulfurique est rouge-orangé, le produit amorphe reprécipité par dilution orangé. Les groupements NO_2 ne modifient donc guère la coloration de la substance comparée avec la 1—1′ urée simple.

$C_{29}H_{14}O_9N = 517.$

Dosage. N 210 mgr 19,8 cm³ t = 22° p = 746 mm.

N calculé 10,83 %

trouvé 10,71 %

La 4—4′ dioxy- 1—1′ dianthraquinonyl-urée.

On opère comme pour le dinitro en partant de 24 gr de 1-amino-4-oxyanthraquinone. On obtient un produit brut noirâtre du P. F. 290°. Par 2 recristallisations de la pyridine on l'obtient à l'état de pureté. Son P. F. est alors également > 360°. La dissolution du dérivé dihydroxylé dans l'acide sulfurique est verte, reprécipité par l'eau sous forme amorphe le produit est bleu. Rendement en produit pur 55 %.

Nous avons constaté que dans les conditions dans lesquelles nous opérons, les groupements OH ne réagissent pas avec le phosgène, car le produit en substance forme à froid, avec la soude caustique aqueuse additionnée d'une trace d'alcool, un sel sodique bleu. La base de départ forme dans les mêmes conditions un sel rouge-violacé, la base 1 amino-4 méthoxylée ne forme pas de sel dans ces conditions.

Dosage. N $C_{29}H_{16}O_7N_2 = 504.$ S = 358,6 mgr. t = 19° p = 744 mm. N trouvé 16,6 cm³.

N trouvé 5,29 %

N calculé 5,43 %.

La 4—4′ dimethoxy- 1—1′ dianthraquinonyl-urée.

Nous avons obtenu cette urée par l'action du phosgène en excès sur 20 gr de 4 methoxy- 1 aminoanthraquinone à la temp. de 170—180°. La solution qui est rouge-violacée avant l'introduction du phosgène passe bientôt au brun. Après 1 heure l'opération est interrompue, on filtre à 40—50°, et recueille sur le filtre une masse noire assez huileuse, mélangée de sels minéraux. En la suspendant dans l'alcool chaud on arrive à séparer du nitrobenzène qui l'imprègne. On filtre alors le précipité et le lave bien à l'eau chaude. On enlève ainsi les sels minéraux (chlorure et acétate de soude). Le produit est encore lavé à l'alcool, dans lequel il est insolnble, puis cristallisé de la pyridine. Il se présente finalement sous forme de poudre cristalline brune, d'un P. F. 350°. A 320° environ commence la sublimation. Rendement en produit purifié: 48%.

Dosage. N 234,5 mgr de substance N mesuré 10,6 cm³
t = 19° p = 749 mm.

$C_{31}H_{20}O_7N_2 = 532$ N trouvé 5,20 % .
N calculé 5,26 %.

La 4—4′ dibenzoylamino- 1—1′ dianthraquinonyl-urée.

Nous avons finalement préparé le dérivé benzoylamino-symétrique en employant toujours la même méthode générale. Le produit brut séparé des sels et du nitrobenzène constitue une poudre cristalline violette. Par extraction à la pyridine répétée 2 fois nous en avons séparé une certaine

quantité de produit de départ resté inaltéré. La durée d'introduction du phosgène, que nous avions dû interrompre accidentellement après $^3/_4$ d'heure, n'était sans doute pas suffisante. Le rendement obtenu n'était par suite de ces circonstances que de 35 %. Le produit difficilement soluble dans la pyridine a été recristallisé deux fois. Il constitue alors une poudre cristalline rouge, du P. F. supérieur à 350°.

La dissolution du produit dans l'acide sulfurique concentré est colorée en vert, avec reflet rouge, par dilution il s'en sépare sous forme de flocons amorphes rouges. La base de départ précipitée ainsi est violette. Si l'on chauffe la sol. sulfurique un certain temps, on constate l'hydrolyse par l'odeur caractéristique de l'acide benzoïque détaché.

Dosage. N 347,6 mgr de substance, N trouvé 24,0 cm^3
$t = 20^0$, $p = 750$ mm N calculé 7,89 %
N trouvé 7,94 %

C et H 229,7 mgr de substance $CO_2 = 61,2$ mgr
$H_2O = 8,7$ mgr
% C trouvé 72,72 %
% H trouvé 4,238 %
% C calculé 72,67 %
% H calculé 4,262 %

Etude comparative des 3 urées isomères non substituées.

Il résulte de la comparaison des propriétés des urées non substituées que nous avons étudiées dans ce chapitre les constatations suivantes :

1. Influence de la constitution sur la coloration des substances :

Comme il a été constaté pour la série des benzoylaminoanthraquinones par M. Battegay, le maximum d'intensité de couleur revient aussi aux urées qui dérivent de l'α aminoanthraquinone. A l'état pulvérisé déjà on peut constater cette régularité entre les dérivés 1—1′, 1—2′ et 2—2′, différence qui devient particulièrement apparente quand on compare les produits précipités de leur dissolution dans l'acide sulfurique.

2. Influence de la constitution sur les propriété tinctoriales[1]).

La différence entre les propriétés tinctoriales des 3 urées et surtout entre l'urée 1—1′ d'une part et l'urée 1—2′ et 2—2′ est grande. Le dérivé 1—1′ donne dans les conditions habituelles de réduction par l-hydrosulfite de soude en présence d'alcali à une température de 30 à 40° une cuve rouge-brune; à ce point de vue il se comporte comme les autres 2 isomères, cependant la teinture finie ne présente qu'une nuance insignifiante de ton saumoné très peu solide au savon. A en juger d'après le précipité cité plus haut nous nous attendions à un orangé. Les dérivés 1—2′ et 2—2′ donnent des nuances jaunes particuliérement vives et brillantes.

Pour élucider cette différence frappante, qui nous explique pourquoi on ne trouve pas d'urées 1—1′ dans le commerce — nous avons entrepris les essais suivants :

Essai 1.

Nous avons fait 2 cuve-mères comparatives du dérivé 1—1′ et 2—2′ à 30° et teint dans ces cuves 2 échan-

[1]) Comp. tableau synoptique, chap. V.

tillons de coton pendant 2 fois une $^1/_2$ heure. Après exprimage, oxydation pendant 1 h. à l'air et rinçage abondant — sans savonnage pour éviter que le colorant soit évtl. enlevé par suite d'un manque de solidité vis-à-vis du savon — le coton teint avec l'1—1' présentait une nuance saumon sale et très faible, le dérivé 2—2' était toujours un beau jaune.

Essai II.

Identique à I., les cuves-mères faites à 100°; 1—1' rose faible, 2—2' jaune identique à I. Nous avons répété cet essai avec le dérivé 1—2' : teinture jaune.

Essai III.

Teinture sur coton avec l'αaminoanthraquinone de même concentration. Même température pour la cuve-mère: 100°. Résultat: rose faible.

Essai IV.

Nous avons réoxydé le produit 1—1' cuvé d'après I par un courant d'air introduit à froid dans la cuve, filtré et lavé le produit, teint une partie comme dans l'essai I: rose faible. Le reste a été recristallisé 2 fois de la pyridine P. F. 243°. C'est donc de l'αaminoanthraquinone.

Essai V.

Ayant acquis la certitude que le produit était impossible à cuver dans les conditions habituelles sans provoquer en même temps une décomposition, nous avons essayé de préparer une cuve-mère à l'ammoniaque en excluant la soude caustique. Il n'y avait aucune réduction à constater et le produit restait insoluble. Avec une solution de carbonate de soude de 10 % nous avons constaté un faible jaunissement du liquide réducteur. Nous avons brassé un certain temps

à 30° et teint dans la solution qui contenait encore beaucoup de produit en suspension un échantillon de coton pendant 1 heure à froid. Retiré, lavé et savonné à froid énergiquement une teinture jaune très clair persiste. Elle est à attribuer uniquement à des phénomènes d'attraction et d'adhésions physiques entre fibre et colorant, car nous avons répété cet essai en filtrant la cuve supposée. Le filtrat était limpide, incolore et ne teignait pas.

Essai VI.

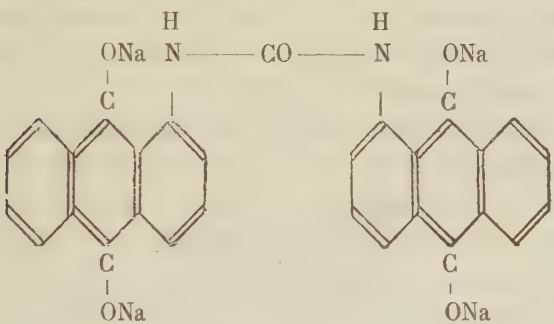
A la liqueur préparée avec le carbonate de soude et le colorant finement pulvérisé nous avons ajouté une trace de soude caustique. Le liquide devient rouge instantanément et teint après oxydation le coton avec la même nuance que l'α aminoanthraquinone.

Essai VII.

Dans cette expérience nous avons essayé de préparer la cuve à une température ne dépassant pas 18 à 20°. Le produit se dissout alors il est vrai très lentement, mais sans décomposition. Nous avons employé exactement la quantité de soude caustique nécessaire pour former le sel sodique du dérivé réduit. Après 1 heure, durée pendant laquelle nous avions conservé la cuve à l'abri de l'air, nous avons immergé une échevette de coton et teint à 18° pendant une $^1/_2$ heure. Après exprimage et oxydation nous lui avons donné un deuxième passage d'une demi heure. Lavé, rincé, savonné à froid, le coton présente une nuance orangée nettement différente de celle de l'α aminoanthraquinone, qui est rose pâle. La coloration correspond au précipité obtenu par dilution de la dissolution de l'urée dans l'acide sulfurique concentré.

CONCLUSIONS

L'urée 1—1′ est pratiquement inutilisable en teinture. Elle est décomposée par les alcalis quand elle se trouve réduite, c'est-à-dire quand on essaye de la cuver. Le dérivé en substance supporte parfaitement l'alcali dans les mêmes conditions, alors que le produit une fois réduit:



est immédiatement hydrolysé en aminohydroanthraquinone.

Dans des conditions spéciales en modérant l'influence de l'alcali nous avons cependant réussi à teindre le composé.

Les urées 2—2′ et 1—2′ supportent parfaitement le cuvage, même à température dépassant les 50° et allant jusqu'au bouillon. Nous avons constaté au cours de notre étude sur différentes urées mixtes et asymmétriques cette

même stabilité Ces composés renferment tous il est vrai le reste 2 anthraquinonique. Nous décrivons ces composés dans la chapitre III.

Influence de l'introduction de Substituants dans la 1—1/ Dianthraquinonylurée

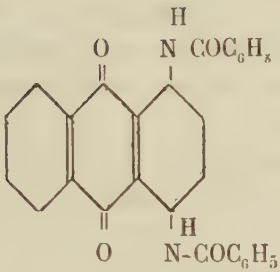
Influence sur la coloration des produits. Nous avons fait voir plus haut que l'influence exercée par l'introduction de nouveaux groupes auxochromes dépend de la position qu'occupe ce nouveau substituant. Elle dépend en outre aussi de la nature de ce groupe. Les auxochromes les plus importants sont le groupe NH_2 et OH, qui font en général virer les nuances, le premier vers le violet, le second vers le bleu. Le groupe amino acylé — en pratique de préférence benzoylé — occasionne un déplacement vers le rouge, le groupe oxhydryle éthérifié vers l'orangé.

L'introduction dans l'urée 1—1′ des deux groupes NO_2, ne change pas sensiblement la nuance du produit en nature. Après teinture à la cuve à l'hydrosulfite nous nous trouvons en présence du dérivé aminé en question: il est violet.

Si nous introduisons deux groupes — OH en position 4—4′ nous faisons virer la nuance vers le bleu, le produit se présente sous forme amorphe coloré en bleu, légèrement violacé.

Le groupement méthoxyle par contre fait virer la nuance au rouge-brun.

L'acylation des groupes amino dans le 4—4′ diamino conduit également à une coloration moins intense, le diamino étant violet, le dérivé dibenzoylé n'est plus que rouge, nuance correspondante au rouge algol 5G:



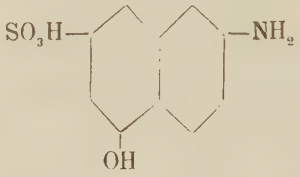
auquel il peut être comparé de par sa constitution, les deux colorants étant des dérivés acylés de la diaminoanthraquinone 1—4.

Influence sur les propriétés tinctoriales. Lors de la teinture de ces quatre urées 1—1′ substituées symétriques nous constatons qu'elles donnent des nuances différentes des bases aminées de départ au coton et supportent pas conséquent le cuvage par réduction alcaline. Ce fait est d'autant plus surprenant quand on considère la très grande sensibilité de l'α-α' urée non substituée. Nous illustrons ces résultats par la comparaison des teintures obtenues d'une part avec les urées et d'autre part avec les bases de départ correspondantes :

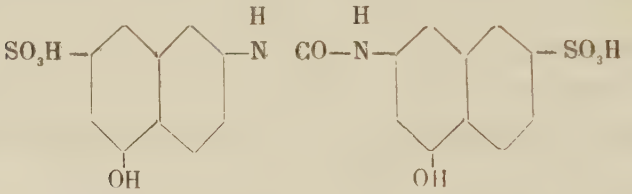
1—1' urée	Teinture sur coton.		Base
4—4' diamino	violet	gris-violacé	1—4 diamino
4—4' dioxy	bleu	gris-brun	1—4 aminooxy
4—4' diméthoxy	rouge-brun	rose	1—4 aminométhoxy
4—4' dibenzoylamino	rouge	violet	1—4 aminobenzoylamino

Les nuances obtenues correspondent toujours aux colorations des produits précipités des solutions sulfuriques par dilution avec de l'eau.

Les urées 1—1′ substituées en position 4—4′ par des restes tels que nous les avons examinés supportent donc le cuvage et donnent des nuances intéressantes sur coton. Dans un autre domaine — il est vrai apparenté — car il s'agit également de composés ayant la propriété de teindre directement le coton comme le font les dérivés réduits des colorants à cuve — il existe cependant un phénomène semblable [1]): Quand on traite l'acide isogamma nommé «J», qui est l'acide naphtalène-2 amino 5 oxy 7 sulfonique:



par le phosgène, obtient une urée de l'acide J:



Cette réaction peut donc être comparée à celle qui nous a menée aux urées de l'anthraquinone, le produit ainsi formé est également très sensible vis-à-vis des agents hydrolysants.

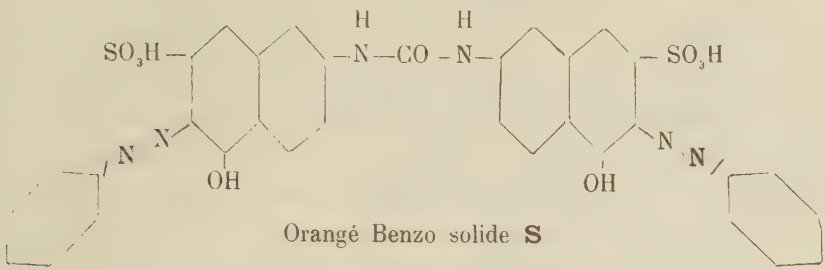
Il a la propriété de teindre directement le coton. Si on fait interverir sur ce chromogène, qui est capable de copuler, des diazos de l'aniline ou de la paranitraniline etc., on

---

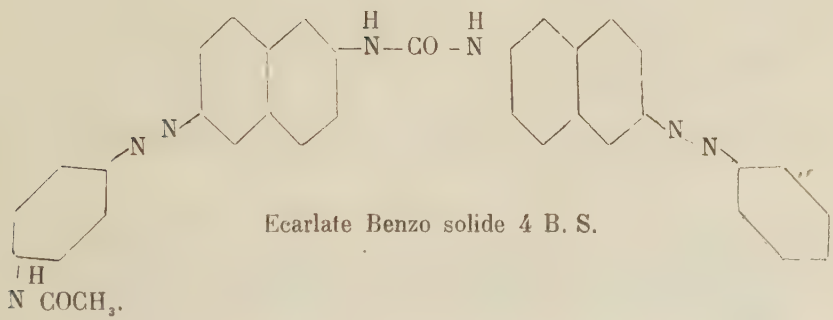
[1]) Communication privée de M. Battegay.

obtient des colorants très appréciés et jouissant après cette substitution d'une stabilité complète vis-à-vis des alcalis. La copulation peut être exécutée en nature ou après teinture sur fibre.

Comme exemple nous citons 2 matières colorantes :



Orangé Benzo solide **S**



Ecarlate Benzo solide 4 B. S.

Ce cas corrobore donc notre observation que l'introduction de substituants en position 4 et 4′ rend le pont de l'urée reliant les carbones 1 et 1′ insensible à l'hydrolyse alcaline. Ces urées substituées supportent par conséquent l'opération du cuvage et peuvent être teintes dans les conditions habituelles.

CHAPITRE III.

Lors de l'étude comparative des 3 dianthraquinonylurées isomères nous avons été frappés par la stabilité relative de l'urée mixte 1—2′ qui supporte comme l'urée 2—2′ la cuve alcaline sans être hydrolysée et qui teint le coton en un jaune très solide.

D'autre part nous avions constaté, lorsque nous voulions synthétiser cette même urée mixte par la voie inverse-action du chlorure carbaminique α sur la β amino-anthraquinone que l'on n'obtient que des mélanges des deux amino et non le produit recherché.

Ces particularités nous ont incité à préparer à partir du chlorure carbaminique β dont la préparation fait l'objet du brevet allemand 241822 — une série d'urées asymmétriques dianthraquinoniques, où les restes α anthraquinoniques portent des substituants divers, afin de voir si ces urées jouissent de la même stabilité que la substance mère et peuvent également être utilisées pratiquement pour la teinture.

En outre, nous avons préparé et analysé d'après le procédé breveté par Hœchst [1]) une série d'anthraquinonyl-arylurées, les brevets en question ne renseignant en rien sur la constitution, les propriétés et la composition de ces corps.

Cette étude nous a permis d'établir que les dianthraquinonyl-urées 1—2′ substituées dans le reste 1—anthraquinonique jouissaient de la même stabilité à la réduction alcaline que l'urée 2—2′ et 1—2′. Nous avons ainsi pu obtenir des colorants à cuve jaune-brun, rouge-brique, orangé et brun-rouge.

Les arylanthraquinonyl-urées sont également parfaitement

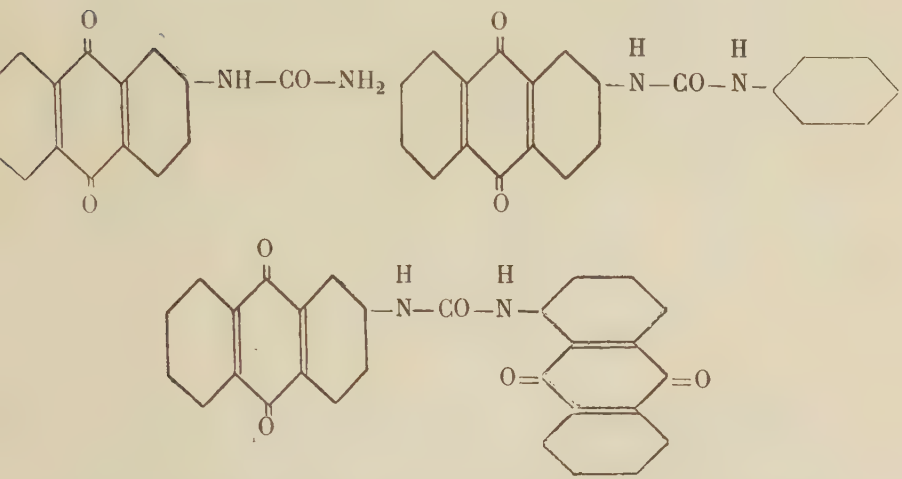
---

[1]) brev. all. 236 375.

stables et fournissent des colorants à cuve jaunes de nuances différentes selon la nature du reste aryl introduit.

Il est donc établi que la présence du reste 2—anthraquinonique dans ces urées est indispensable pour donner la stabilité à l'état réduit vis-à-vis des alcalis caustiques.

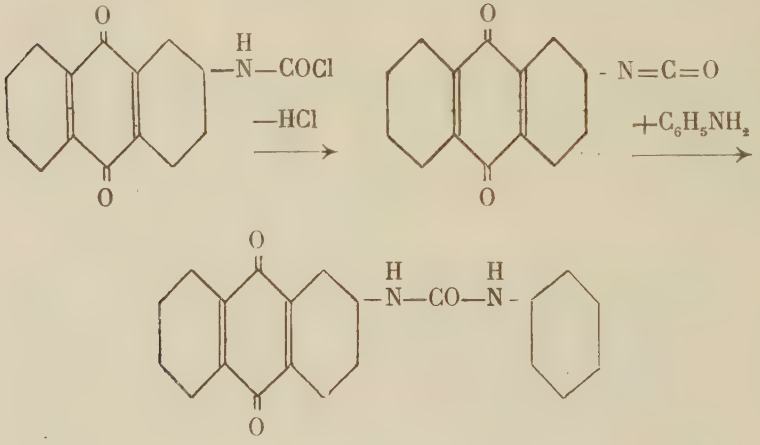
En comparant les 3 urées suivantes:



l'on est frappé qu'elles sont les trois colorées en jaune et donnent en teinture des nuances qui ne diffèrent que très peu l'une de l'autre.

Nous relevons en outre le fait suprenant à savoir qu'en aucun cas il nous a été possible d'obtenir les dérivés d'urées correspondantes en condensant le chlorure 1-carbaminique soit avec un second reste aminoanthraquinonique soit avec un reste aminoaryl. Nous supposons que dans la réaction de condensation avec le 2 chlorure carbaminique et les différentes amines il se produit une phase intermédiaire menant au 2-anthraquinonyl-isocyanate. Celui-ci se forme avec grande

facilité dans le cas du 2-chlorure carbaminique suivant la description du brevet allemand 224490, où il est rendu attentif que la 1-aminoanthraquinone ne peut être transformée en isocyanate. Nous avons eu l'occasion de vérifier ces indications. Notre supposition peut être exprimée schématiquement de la manière suivante :



Cette supposition explique l'impossibilité de condenser le chlorure d'urée de l'α aminoanthraquinone avec des amines pour obtenir les urées correspondantes, et la formation unique d'α aminoanthraquinone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Les dianthraquinonylurées asymétriques substituées.

La 2 anthraquinonyl—4' nitro—1' anthraquinonylurée.

On mélange 2,85 gr de chlorure carbaminique avec 2,68 gr de 1—4 nitroaminoanthraquinone, et dissout dans 50 cm³ de

nitrobenzène. On chauffe au reflux en agitant. Il se manifeste bientôt un départ d'acide chlorhydrique qui cesse après $^1/_2$ heure. On chauffe encore une heure, laisse revenir à 50° et filtre. On lave le produit obtenu à l'alcool pour enlever le nitrobenzène. On recristallise ensuite 2 fois de la pyridine et obtient un produit cristallin jaune fondant à 360°. Il est soluble dans la pyridine, le nitrobenzène, très peu dans l'anisol, insoluble dans les solvants organiques habituels. Dans l'acide sulfurique concentré il se dissout avec coloration rouge-orangé, précipité par l'eau il est orangé. Avec l'alcoolate de soude il forme un sel rouge. Rendement 85 % de la théorie.

Dosage. N 221,9 mgr de substance 20° 752 mm trouvé 16,8 cm³ N.

trouvé 8,73 %,

calculé 8,9 %

La 2 anthraquinonyl—4′ oxy—1′ anthraquinonylurée.

Nous l'avons préparé d'après la même méthode en employant 2,4 gr de 4 oxy 1 aminoanthraquinone. Le produit recristallisé se présente sous forme de fins cristaux rouge-bruns. PF. 350° avec sublimation. Dissolution dans la pyridine rouge, dans l'acide sulfurique conc. rouge-foncé, précipité par l'eau flocons rouge-brique. Avec l'alcoolate de soude à froid sel bleu.

Dosage . N 289,3 mgr 19° 746 mm 14,6 cm³ N.

trouvé 5,79 %

calculé 5,73 %.

La 2 anthraquinonyl — 4' methoxy — 1' antraquinonylurée.

On part de 2,53 gr. de 4 methoxy- 1 aminoanthraquinone et opère comme pour le dérivé nitré correspondant. Nous avons obtenu l'urée recherchée sous forme de poudre cristalline jaune-brune du P. F. 350°, soluble dans l'acide sulfurique avec coloration rouge formant des flocons amorphes orangés par dilution à l'eau. Avec l'alcoolate de sonde pas de sel à froid, à chaud coloration brune.

Dosage N. 264,7 mgr. 18° 744 mm 12,8 cm³ N.

trouvé 5,55 %

calculé 5,58 %.

La 2 anthraquinonyl — 4' benzoylamino — 1' anthraquinonylurée.

Mode opératoire analogue aux précédents. Nous avons employé 3,42 gr de 1'amino-4 benzoylamino-anthraquinone. Après recristallisation de la pyridine mélangée avec peu d'eau nous avons obtenu le corps pur fondant à 360°. Les solubilités sont sensiblement les mêmes ; dans l'acide sulfurique il se dissout avec coloration rouge violacée, reprécipité par l'eau il est rouge-brun. Avec l'alcoolate de soude il forme un sel violet. Les rendements pour les 4 urées décrites étaient toujours voisins de la théorie.

Dosage N. 287,4 mgr. 20° 750 mm 17,6 cm³ N.

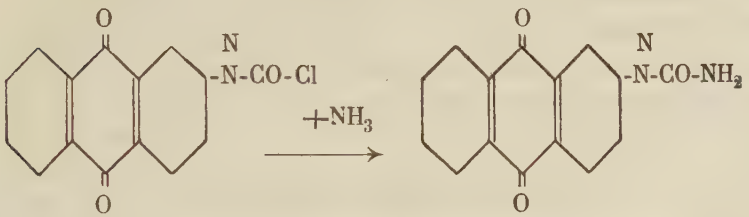
trouvé 7,04 %

calculé 7,10 %.

B. Les anthraquinonyl-aryl-urées.

La 2 anthraquinonylurée.[1])

Avant d'étudier les produits résultants de l'action d'amines sur le chlorure 2 anthraquinone-carbaminique nous avons préparé d'après le brevet de Hœchst l'urée simple ne supportant qu'un seul reste anthraquinonique en faisant agir l'amoniac gazeux sec sur une suspension du chlorure dans le toluène. A froid déjà nous avons constaté une réaction qui est accélérée par un chauffage à 100°. Le produit obtenu avec un rendement théorique est jaune, on filtre, lave à l'alcool et à l'eau. Recristallisé de la pyridie le produit fond à 360°. Il représente de petits cristaux jaunes, qui chauffés avec de la soude caustique de 40° Bé sont décomposés et dégagent de l'ammoniaque. Avec l'alcoolate de soude coloration rouge.



Peu soluble dans le toluène, le xylène, l'alcool, assez soluble dans le nitrobenzène et l'anisol, bien soluble dans la pyridine. La solution sulfurique est rouge, diluée par l'eau elle laisse déposer des flocons jaunes.

---

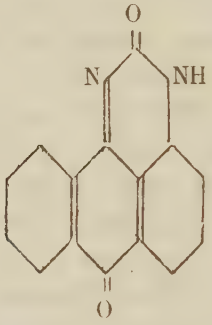
[1]) brev. all. 236 978.

Dosage. N 227,8 mgr. 21° 753 mm trouvé 20,8 cm^3 N

trouvé N 10,50 %

calculé N 10,56 %

Nous avons essayé d'appliquer cette même réaction au chlorure 1-carbaminique dans l'espoir de pouvoir ensuite cyclyser l'urée ainsi obtenue et arriver à l'anthrapyrimidone.[1])



Ces essais n'ont pas abouti, par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure nous avons obtenu un produit rouge qui n'était que de l'αaminoanthraquinone, identifiée par son P. F. de 243° et son dérivé monoacétylé du P. F. 212°.

La 2 anthraquinonyl-phénylurée.

Nous avons préparé ce composé d'après le procédé breveté par les Farbwerke Hœchst[2]) avec une légère modification, en introduisant dans l'aniline en excès le chlorure 2 anthraquinone carbaminique et en chauffant au reflux pendant

---

[1]) brev. all. 220 314 et 225 982.

[2]) 236 375.

1 heure. Au refroidissement il cristallise un produit jaune que l'on filtre et lave à l'eau acidulée pour enlever l'aniline qui a servi de milieu de réaction.

Le produit ainsi obtenu et purifié par recristallisation du nitrobenzène, est coloré en jaune, sa dissolution dans l'acide sulfurique est rouge et laisse déposer à la dilution des flocons jaunes. Avec l'alcoolate de soude il donne des sels violets. Son P. F. est 300° avec décomposition à 240—250°, accompagnée de mise en liberté d'aniline.

Dosage. N 250 mgr. de substance 20° 746 mm trouvé 18,2 cm³

trouvé N 8,13 %

calculé N 8,19 %

La N — 2 anthraquinonyl — N' méthylphénylurée.

Pour nous rendre compte si le chlorure carbaminique β réagissait aussi avec des amines aromatiques secondaires nous l'avons fait intervenir sur la monométhylaniline en ajoutant 1 gr de monométhylaniline à une suspension de 2,85 gr de chlorure dans 50 cm³ de nitrobenzène et chauffant. On constate bientôt un départ de gaz chlorhydrique, nouvel indice que la réaction passe par l'intermédiaire du β anthraquinone-isocyanate, car ce dégagement est rapide et se fait en quelques minutes complétement. On chauffe 1 heure, laisse cristalliser, filtre et lave comme auparavant à l'eau acide et à l'alcool. On obtient ainsi un produit jaune qui accuse après purification au moyen du nitrobenzène un P. F. de 300° et se dissout en rouge dans l'acide sulfurique concentré. Précipité il est jaune, mais d'un ton plus foncé que

le composé précédent non méthylé. Avec l'alcoolate de soude il donne une coloration rouge.

Dosage. N 250 mgr. de substance 22° 746 mm 18 cm³ N

trouvé N 7,96 %

calculé N 7,87 %

La 2 anthraquinonylparanitrophénylurée.

En faisant réagir de même une molécule de notre chlorure sur une molécule de paranitraniline en milieu de nitrobenzène pendant 2 heures nous avons obtenu un produit fondant après recristallisation du nitrobenzène à 360°. Jaune sous forme cristallisée, il précipite jaune de sa solution sulfurique, qui est également rouge. Il est comme tous les produits étudiés dans cette série, très peu soluble dans les solvants habituels, mieux dans l'anisol, le nitrobenzène et la pyridine. Avec l'alcoolate de soude il donne une coloration orangé-rouge.

Dosage. N 200 mgr. de substance 22° 750 mm 18,6 cm³ N

trouvé N 10,62 %

calculé N 10,85 %

CHAPITRE IV

Étude spectrophotométrique ultraviolette des dianthraquinonyl urées et de quelques dicetones aromatiques.

MÉTHODE

La nécessité d'utiliser la région ultraviolette du spectre pour des recherches de constitution et de structure a été

montrée en premier lieu par W. N HARTLEY, à qui nous devons d'avoir en même temps développé les méthodes servant à ces investigations et permettant de résoudre ainsi des questions, que l'on ne peut souvent pas élucider par des moyens purement chimiques.

La méthode que nous avons employée pour l'étude comparative que nous avons entreprise est la méthode générale de HARTLEY se servant d'appareils spectrophotographiques à prismes de quartz. L'appareil que nous avons utilisé a été construit sur les indications de Mr PASCHEN par la maison R. FUESS à STEGLITZ. Il prévoit des plaques photographiques de 10×15 cm et donne des images de spectres comportant la région entre 4800 et 1850 Å[1]). L'intensité lumineuse est de F : 5, la distance focale pour la lumière de sodium de 300 mm. La fente possède un réglage spécial permettant de lui donner des largeurs partant de 0,01 mm et de varier à l'aide d'un glisseur sa hauteur à volonté. L'appareil dispose encore d'un colimateur et d'un diaphragme variables. Le châssis peut être déplacé au moyen d'un dispositif à crans d'arrêt permettant de le soulever et de l'abaisser de manière à pouvoir réunir sur une même plaque jusqu'à 18 photographies de spectres.

Le réglage de l'appareil se fait par variations systématiques de fente, colimateur et diaphragme. Parmi les spectres ainsi obtenus on choisit celui qui présente le plus de netteté pour la région qui vous intéresse spécialement. Ainsi les positions:

100 du colimateur
20 du diaphragme
0,015 mm de la fente

---

[1]) A=1 unité Angstroem=1/10000 μ.

nous ont donné pour notre appareil des spectres présentant sur tout le parcour utilisé (de 2000 à 3800' A) une netteté suffisante pour des mesures de ce genre. Comme source lumineuse nous avons employé l'arc de fer.

Le spectre du fer contient plus de 5000 raies. Par comparaison au microscope avec l'atlas du spectre de fer de MM. FABRY et BUISSON [1]) nous avons identifié les raies les plus caractéristiques sur une des meilleures de nos photographies et avons marqué les longueurs d'ondes correspondantes. La raie 3100 est la plus facile à retrouver, et frappe déjà l'œil nu.

Pour avoir un moyen d'identifier rapidement nos raies et les largeurs des bandes d'absorption nous avons porté les points de repère ainsi obtenus sur une plaque de verre, graduant cette échelle de 100 en 100 et de 50 en 50 Å. Cette méthode ne peut naturellement pas prétendre à une exactitude rigoureuse mais est cependant pour des recherches de ce genre suffisamment précise pour permettre de juger les courbes ainsi obtenues. La raie 3100 a été marquée spécialement et servait toujours comme point d'orientation facile pour l'application de la plaque transparente contre la photographie à analyser.

Les solutions à analyser se trouvaient dans un vase spécial, tel qu'il est employé par MM. Baly et Desch [2]) intercalé entre spectrographe et arc électrique. Le temps d'exposition était en général de 15 sec. pour les spectres du fer et de 50 à 60 sec. pour les spectres d'absorption des substances.

---

[1]) Annales de la Fac. des sciences de Marseille, tome XVIII., fasc. III 1908.

[2]) Baly Spectroscopie; traduit par Wachsmuth, pg. 323 Springer Berlin.

La concentration des solutions a été établie par des essais préliminaires. Pour les anthraquinonylurées des dissolutions de $\frac{N}{30000}$ c.-à.-d. du poids moléculaire en mgr dans 30000 cm³ de solution, ont montré l'absorption la plus marquée; pour l'étude des spectres des différentes dicétones elle fut de $\frac{N}{5000}$.

Nous avons alors pris des photographies des spectres en variant l'épaisseur de couche progressivement de 0 à 70 mm avec intervalles de 5 mm. Après développement et fixage des plaques celles-ci furent examinées comme il est indiqué plus haut et les résultats portés sur des graphiques, en posant comme ordonnée les épaisseurs de couche en mm et comme abscisse les longueurs d'ondes limites en unités Angstrœm. (Å).

Nous avons comparé d'après cette méthode en premier lieu les spectres des aminoanthraquinones en solution alcoolique et en solution d'acide sulfurique, avec ceux des dianthraquinonylrées également en solution sulfurique, ces dernières étant entièrement insolubles dans l'alcool.

Dans un autre ordre d'idées nous avons alors étudié comparativement les spectres ultraviolets d'une série de dicétones quinoniques et hydroaromatiques et avons finalement cherché par comparaison des courbes obtenues avec l'anthraquinone d'une part et de ses α — et — β sulfonates d'autre part, à établir si le groupement sulfonique fait ou non fonction de groupe auxochrome.

Les résultats de ces recherches ont été groupés dans les tableaux suivants résumant les maxima et minima d'absorption relevés des graphiques :

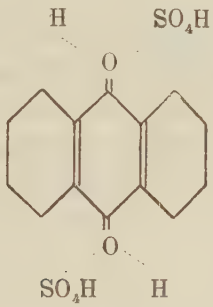
N°	Produit	Solvant	Concentr. N :	Maxima : arrondi à 50 A°		Minima
				I	II	
1	1 aminoanthraquinone	alcool	5.000	2.500	—	—
2	2 — —			2.500	2.900	2.700
3	1 aminoanthraquinone	H_2SO_4	30.000	2.600	—	—
4	2 — —			2.600		
5	1 - 1′ dianthr. urée .	H_2SO_4	30.000	2.600	—	—
6	1—2′ — . —			2.600	—	—
7	2—2′ — —			2.700	4.100	3.700
8	Dicétohexaméthylène.	alcool	5.000	—	Absorption	continue
9	p- Benzoquinone . .			—	2.900	2.800
10	Indandione			—	3.350	3.100
11	1—4 Naphtoquinone .			—	3.300	3.000
12	Anthraquinone . . .			2 500	3.300	3.000
13	1 anthraquin. sulfonate Na.	H_2O	5.000	2.500	3.300	3.000
14	— —			2.500	3.300	3.000

DISCUSSION DES RÉSULTATS

1° En milieu alcoolique les α et β aminoanthraquinones montrent une différence notable dans leurs spectres ultra-violets. Tandis que l'α ne présente pas de bande la β en présente une avec le maximum à 2900 A°, emplacement où la courbe de l'α ne montre qu'un simple tournant, la différence consiste donc en ce que la β-aminoanthraquinone possède

un minimum en plus à 2700 et semble absorber plus loin vers le spectre visible.

En milieu d'acide sulfurique les courbes de l'α et β aminoanthraquinone sont absolument identiques. Nous attribuons cela au fait intéressant à voir confirmé par la voie spectrophotométrique que l'acide concentré anéantit l'effet auxochrome du groupe aminogène par salification. Les deux molécules peuvent être envisagées au point de vue absorption comme le même sel oxonium de l'anthraquinone.



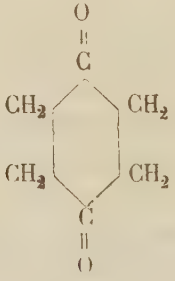
2° L'étude spectrophotométrique des différentes anthraquinonylurées nous montre un autre fait curieux ; nous constatons une analogie parfaite avec l'α aminoanthraquinone pour la courbe du dérivé 1—1 *à partir de l'épaisseur de couche 60.* Lors de la photographie du spectre nous avons constaté après 2 minutes (le temps de prendre les prises avec 70 à 60 mm d'épaisseur de couche) un virage de la solution d'abord orangé en jaune faible, malgré que nous avions pris la précaution de refroidir avec de la glace l'acide sulfurique employé. Nous supposons donc qu'à ce moment l'hydrolyse a eu lieu.

De même le dérivé 1—2 s'hydrolyse apparemment de la

même manière, seulement plus lentement. La décoloration de la solution n'est pas aussi rapide et la courbe d'absorption se trouve du reste pour cette raison déplacée vers le visible.

Pour l'urée 2—2' la courbe tout en conservant toujours le maximum voisin de 2600 A° typique pour l'anthraquinone montre par la suite un écart très grand d'avec celle de la β aminoanthraquinone. Elle a un minimum de 3700 A° et une bande, avec maximum à environ 4200 A° située dans la partie visible du spectre que nous n'avons pas utilisée dans la présente étude.

3° L'étude spectrophotométrique comparative des 3 quinones[1]) benzoquinone, naphtoquinone et anthraquinone montre l'analogie de structure chimique de ces 3 composés. Elle montre en outre la différence de cette structure d'avec celle d'une simple *dicétone* hydroaromatique, le dicétohéxaméthylène n'ayant donc pas de caractère aromatique :

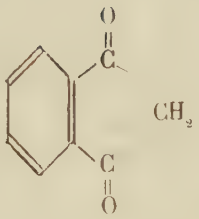


Dans le cas des quinones le pouvoir d'absorption revient indubitablement à la structure quinonique, ou si l'on préfère à l'existence d'un système de liaisons éthyléniques conjugées.

---

[1]) Etude entreprise sur l'initiative de M. Battegay.

L'Indandione :



vu l'analogie de sa courbe d'absorption doit également avoir une structure quinonique.

Le dicétohéxaméthylène par contre ne présente aucune absorption sélective, elle est continue et ne se manifeste que très loin dans l'ultraviolet. Les quinones montrent toutes, nous le répétons, un aspect identique de la courbe avec le même nombre de bandes et caractéristique pour tous les dérivés de la p-benzoquinone. Pour celle-ci la courbe se trouve déplacée vers les longueurs d'ondes plus petites, nous supposons que cela provient du fait qu'elle ne possède pas d'autres noyaux aromatiques augmentant son pouvoir absorbant. Pour l'indandione, les 1—4 naphto- et l'anthraquinone, l'analogie est particulièrement frappante, cela ressort de la comparaison des maxima et minima d'absorption situés tous sensiblement au même endroit. L'anthraquinone toutefois, en vertu de son pouvoir absorbant encore accentué par la présence d'un troisième noyau, semble posséder un nouveau maximum typique à 2 500^{0} A^{0}, qui se retrouve pour tous ses dérivés, que nous avons eu l'occasion d'analyser. Nous reviendrons sur les conclusions que nous avons cru pouvoir tirer de cette étude.

4° Dans la comparaison des spectres ultraviolets de l'anthraquinone avec ceux de ses dérivés sulfonés α et β nous avons finalement cru avoir un moyen pour prouver le

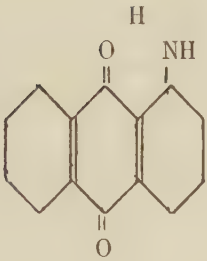
fait encore discuté que le groupe sulfonique est auxochrome ou non. En effet, l'anthraquinone précipitée à l'état amorphe est incolore, ses dérivés sulfonés, chlorés etc. sont par contre colorés en jaune faibles, fait qui nous amène à considérer l'anthraquinone comme un chromogène type, comparable en quelques sorte à une balance ramenée à son point zéro, car son absorption est située tout près de la limite inférieure du spectre visible, de sorte que déjà l'introduction d'auxochromes faibles tels que les halogènes est capable de lui conférer une coloration visible à notre œil. Or, les courbes des deux sulfonates que nous avons établies se confondent dans leur forme et dans l'emplacement de leurs maxima parfaitement avec celle de l'anthraquinone [1]) et leur comparaison ne permet pas de se prononcer sur la valeur auxochromique des groupements sulfoniques.

CONCLUSIONS.

1° Nous ne croyons pas faire fausse route en supposant qu'il faut attribuer la différence entre les spectres d'absorption ultraviolets de l' α et β aminoanthraquinone en solution alcoolique au jeu des valences partielles entre l'atome d'azote en position α et l'atome d'oxygène du groupement cétonique voisin, jeu de valances ne se manifestant pas pour la β-aminoanthraquinone où l'azote occupe par rapport au carbone supportant le groupe cétonique la position méta. Ceci entraînerait pour l' α aminoanthraquinone une espèce de cyclisation:

---

[1]) Au cours de ses recherches sur la réduction de l'anthraquinone M. Philippe Brandt a obtenu pour les anthraquinones sulfonates de Na des courbes indentiques aux nôtres.



Il faut attribuer au même jeu de valences la grande différence constatée par M. R. SCHMIDT [1]) dans la série des oxyanthraquinones lors de la préparation de leurs éthers boriques formés par addition d'acide borique à cette dissolution, éthers qui ne se forment que pour les dérivés α et non pour les dérivés β comme il a été établi par [2]) MM. Dimroth et Faust.

2° L'étude spectrophotométrique des dianthraquinonylurées confirme les constatations faites par nous dans le second chapitre, soit: sensibilité extrême de l'urée 1—1′ à l'acide sulfurique concentré, moins accentuée pour l'urée mixte 1--2′, et pratiquement négligeable pour l'urée 2—2′.

3° La comparaison des formules de constitution de la p-benzoquinone (I), 1 – 4-naphto-quinone (II) et le fait que la naphtoquinone a une courbe d'absorption ultraviolette absolument identique avec celle de l'anthraquinone nous amène à admettre pour celle-ci la formule, où les doubles liaisons sont disposées de manière à donner au noyau central la configuration de la p-benzoquinone: (III)

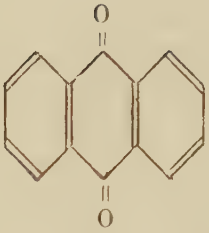
---

[1]) Conférence, fait à la Soc. Ind. de Mulhouse, 1914, bulletin, p. 410.

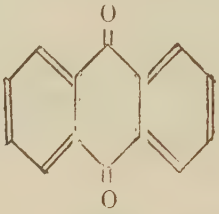
[2]) B. Ber. 54, p 3020.

I.

II.


III.

et non celle qui serait également possible: (IV)


IV

4° La comparaison des courbes spectrophotométriques de l'anthraquinone et de ses dérivés sulfonés ne permet pas de se prononcer sur la valeur auxochromique du groupe sulfonique introduit dans le chromogène de l'anthraquinone.

CHAPITRE V.

Examen comparatif de la coloration et des propriétés tinctoriales des urées et des uréthanes de l'anthraquinone.

Lors de l'introduction d'un substituant dans un chromogène, son influence sur la coloration ne s'identifie pas nécessairement avec l'influence qu'il peut exercer sur les propriétés tinctoriales.

Cela a déjà été démontré qualitativement et quantitativement par MM. Battegay & Claudin[1]) dans le cas des benzoylamino- et dibenzoyldiaminoanthraquinones. Le substituant H N— COC_6H_5 étant auxochrome influence très nettement la coloration du chromogène; cette influence varie considérablement suivant la position occupée par le substituant. L'influence sur l'affinité tinctoriale pour la fibre végétale est cependant tout à fait différente, puisque tous les isomères se fixent indifféremment.

Cette différence dans l'influence sur la coloration et sur les propriétés tinctoriales résulte du reste déjà du fait que certains substituants incontestablement auxochromes, ne confèrent au chromogène aucune affinité tinctoriale pour la fibre végétale: il suffit de rappeler les dérivés formylamino, acétylamino-anthraquinoniques. Nous en trouvons également la confirmation dans les résultats suivants.

Tout d'abord nous constatons et confirmons que la nuance des teintures produites sur coton correspond exactement et sans exception à la couleur du précipité finement divisé obtenu par dilution à l'eau de la dissolution des colorants dans l'acide sulfurique concentré.

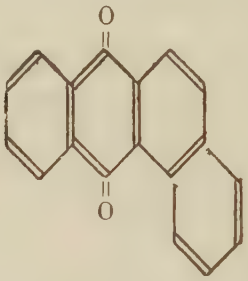
A ce propos, nous signalerons en passant qu'il est exagéré de déclarer que l'anthraquinone elle-même réduite en milieu alcalin, est sans aucune affinité tinctoriale pour la fibre végétale.

Elle donne, et cela est tout à fait normal, un coton complètement blanc; mais ce coton lavé et savonné puis traité avec de l'hydrosulfite et de la soude caustique se colore au bout de quelques instants nettement en rouge. Cette coloration provient évidemment de la réduction de l'anthraquinone,

---

[1]) loc. cit.

qui a été fixée à la teinture sur la fibre. Nous ajouterons à cette observation que la naphtanthraquinone



teint également à l'état réduit le coton et alors en une nuance jaune intense. Cette naphtanthraquinone n'est employée que comme pigment sous la désignation de Jaune Sirius.

L'anthraquinone et la naphtanthraquinone, dont l'une n'est que l'homologue de l'autre confirment d'une manière particulièrement frappante la règle énoncée plus haut, que les nuances obtenues en teinture avec les colorants à cuve anthraquinoniques correspondent aux colorations des produits précipités de l'acide sulfurique concentré.

Coloration des produits en substance. Cette coloration a été jugée sur les produits précipités dans l'acide sulfurique conc. par l'eau, à l'exception des dérivés qui se décomposent dans ce traitement comme p. ex. le chlorure de l'acide l'anthraquinone carbaminique.

Dans ce cas la coloration est celle du produit finement pulvérisé, gris ou jaune très faible.

Nous confirmons le fait déjà observé par différents auteurs que les dérivés substitués en α sont plus fortement colorés que les dérivés β, aussi pour l'α et β uréthane, α α' et β, β' urée : les dérivés α uréthanes et urées sont orangés, les isomères β jaunes clair.

La nature auxochromique des substituants introduits en 4—4′ dans 1′ α-α′ anthraquinone urée se manifeste très nettement. Le groupe NO_2 qui est plustôt un groupe chromophore qu'un groupe auxochrome ne fait virer la nuance que du jaune à l'orangé, le radical OH donne un bleu, le méthoxyl un brun-rouge, et le dibenzoylamino un rouge.

Les dérivés mixtes c. à. d. asymétriques 2—1′ ou le reste l-anthraquinonique porte des substituants en position 4 sont orangé (pour le groupe NO_2) rouge brique (OH) orangé (OCH_3) et brun-rouge (-NH COC_6H_5).

Les urées dérivant de la 2-aminoanthraquinone accouplée avec des amines aromatiques simples sont toutes colorées en jaune.

Propriétés tinctoriales.

1° *Chlorures de l'acide anthraquinone-carbaminique. Anthraquinone carbamate.*

Nous constatons que le dérivé α en donnant une cuve rouge se décompose et produit une teinture correspondante à celle de l'α aminoanthraquinone. Ce composé peut donc être teint sans scission hydrolytique. Le chlorure β par contre donne également une cuve rougeâtre dans laquelle le coton se teint en jaune. Pendant la teinture le chlorure est évidemment transformé et la nuance est celle du β-anthraquinone-carbamate. Celui-ci isolé et identifié donne en teinture la même nuance jaune.

2° *Les uréthanes.*

Toutes les uréthanes α que nous avons préparées sont hydrolysées lors du cuvage et donnent des teintures iden-

tiques avec celles des amines correspondantes. L'uréthane β par contre teint en une nuance jaune faible égale à la coloration du produit précipité de la solution sulfurique. Il supporte donc bien la cuve.

3° *Les 3 urées non substituées.*

Leurs propriétés tinctoriales ont été étudiées spécialement dans le II. chapitre. Nous répétons que le dérivé 1-1' est hydrolysé lors du cuvage dans les conditions habituelles, ce qui le rend pratiquement inemployable. Ce n'est qu'avec des précautions spéciales que nous avons réussi à le teindre; il est alors orangé, ses isomères 2 – 2' et 1 – 2' teignent le coton en de vives nuances jaunes.

4° *Les urées symétriques 1—1' substituées en 4 – 4'.*

Nous avons fait la constatation surprenante qu'elles supportent la cuve alcaline dans les conditions habituelles: c.-à-d. à 30°. Elles donnent à la teinture sur coton les nuances suivantes: violet dans le cas du groupe NH_2 (par réduction du dérivé nitré), bleu (OH), rouge-brun (OCH_3), et rouge (NH $CO—C_6H_5$).

5° *Les urées mixtes 1—2' avec un substituant en position 4 du reste 1—anthraquinonique.*

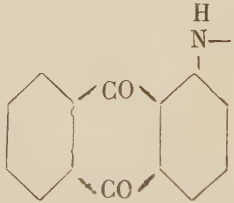
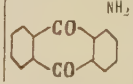
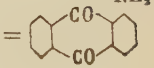
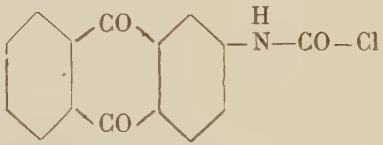
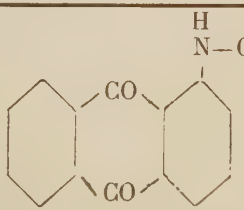
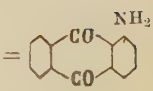
Elles sont également intéressantes au point de vue tinctorial et possèdent à l'état réduit la même stabilité que leur substance mère la 1—2' dianthraquinonyl-urée.

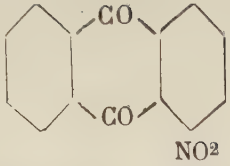
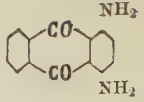
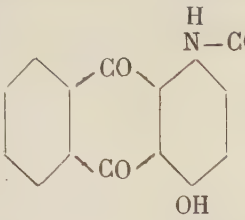
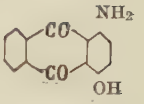
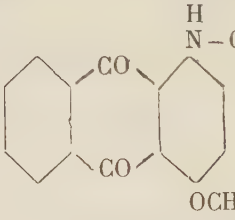
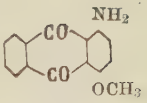
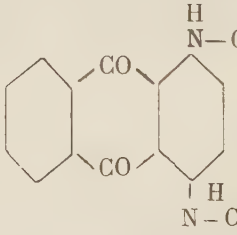
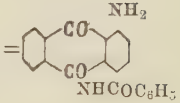
Leurs nuances sur coton sont: brun-jaune terne (NO_2 réduit en NH_2) rouge-brique (OH), orangé (OCH_3) et brun rouge ($NH—COC_6H_5$).

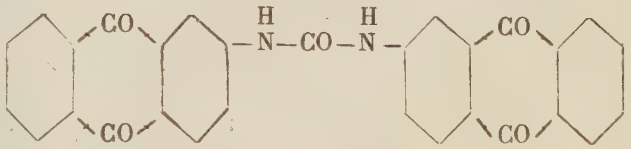
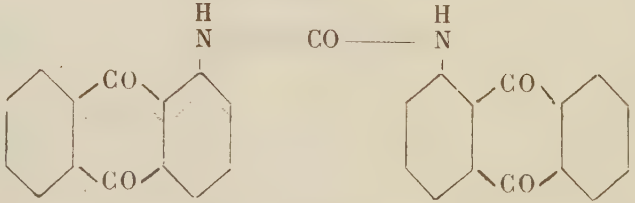
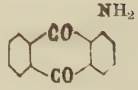
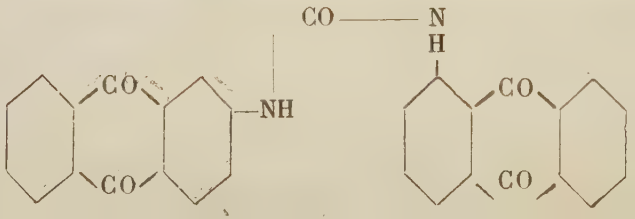
6° *La 2—monoanthraquinonyl-urée et ses dérivés.*

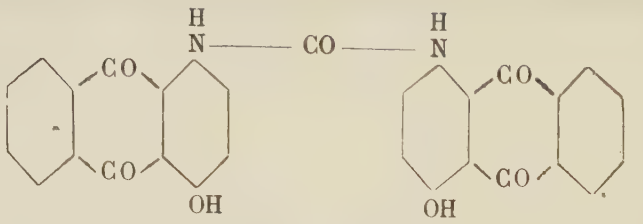
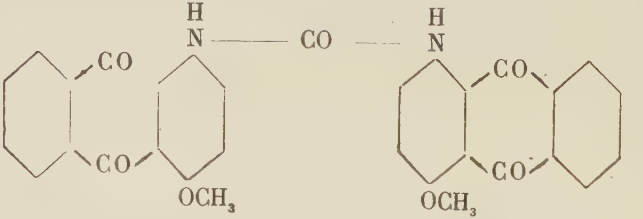
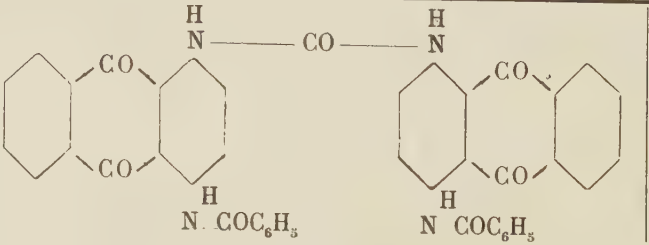
La substance mère donne une teinture jaune clair qui s'approfondit quelque peu par l'introduction d'un groupe phényl et considérablement quand le second atome H du radical urée est substitué par un méthyl. L'introduction en para d'un groupe NO_2 (réduit dans la cuve en NH_2) dans le noyau phénylique de la phénylanthraquinonyl-urée ne modifie pas visiblement la nuance. La teinture de ce composé est également jaune.

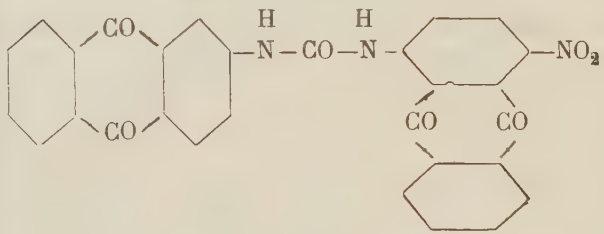
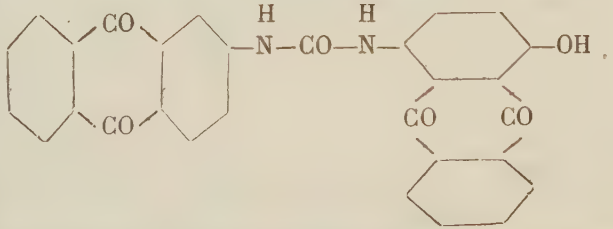
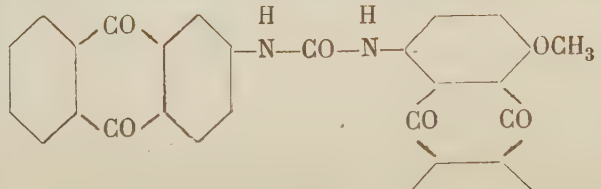
TABLEAU SYNOPTIQUE

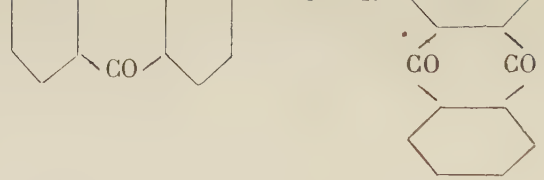
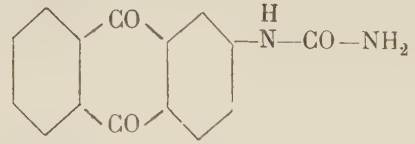
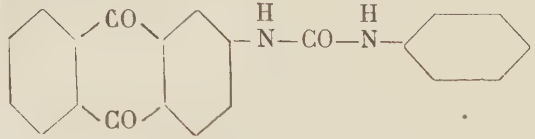
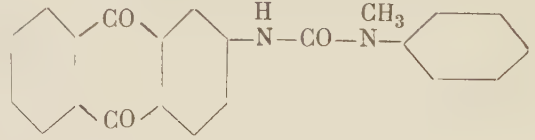
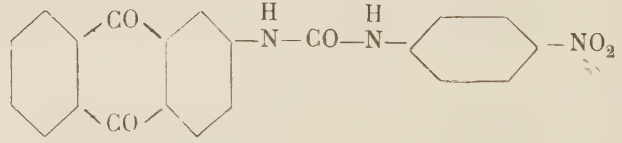
N°	PRODUIT	P. F.	Couleur en substance	Couleur de la sol. sulfurique	Couleur du précipité par dilution et neutralisation.	Couleur de la cuve à l'hydrosulfite de soude.	Nuance de la teinture sur coton.
1		décomposition à 120°	jaune	rouge-orangé avec décomposition	rouge, décomposé en 	rouge	= 
2		> 300° décomp. 230°	gris, devient jaune	rouge	jaune-orangé, décomposition en NH_2	rouge	jaune
3		215°	jaune-olive	rouge-brune	orangé	rouge-brune	= 
4		275°	jaune clair	orangé-rouge	jaune très clair	rouge	jaune faible

5		245°	brun	orangé	orangé	jaune-brune	
6		225°	rouge	rouge-écarlate	rouge	brune	
7		230°	rouge-jaunâtre	rouge	rouge-brique	rouge	
8		248°	rouge	rouge-violette	rouge	rouge-violacé	

N°	PRODUIT	P. F.	Couleur en substance	Couleur de la sol. sulfurique	Couleur de précipité par dilution et neutralisation.	Couleur de la cuve à l'hydrosulfite de soude.	Nuance de la teinture sur coton
9		> 360°	jaune	rouge	jaune	rouge	jaune
10		340°	jaune-orangé	rouge	orangé	rouge	[orangé] décomposé à 30° 
11		> 360°	jaune	rouge	jaune lég. brun	rouge	jaune

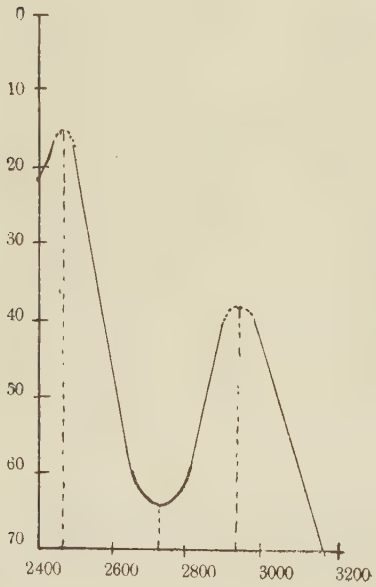
12		> 350°	jaune	rouge-orangé	orangé	rouge	violet
13		> 350°	violet-noir	verte	bleu, lég. violacé	brune	bleu
14		> 350°	rouge-brun	rouge-brune	brun	brune	rouge-brun
15		> 350°	rouge	verte	rouge	rouge-violette	rouge

N°	PRODUIT	P. F.	Couleur en substance	Couleur de la sol. sulfurique	Couleur du précipité par dilution et neutralisation	Couleur de la cuve à l'hydrosulfite de soude	Nuance de la teinture sur coton
16		> 300°	jaune	rouge-orangé	orangé	brune	brun-jaune
17		> 300°	rouge-brun	rouge-foncé	rouge brique	rouge	rouge brique
18		> 300°	jaune-brunâtre	rouge	orangé	rouge-orangé	orangé

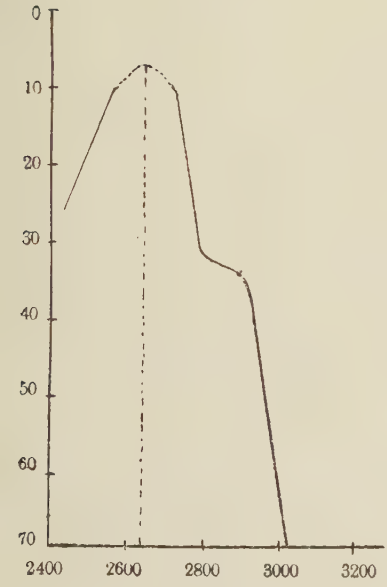
19		> 300°	brun	rouge-violacé, (reflet vert)	brun-rouge	brune	brun-rouge
20		> 350°	jaune	rouge	jaune-clair	rouge-clair	jaune-clair
21		> 300°	jaune	rouge	jaune	rouge-clair	jaune
22		> 300°	jaune	rouge	jaune	rouge-clair	jaune
23		> 300°	jaune	rouge	jaune	rouge-clair	jaune

0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200

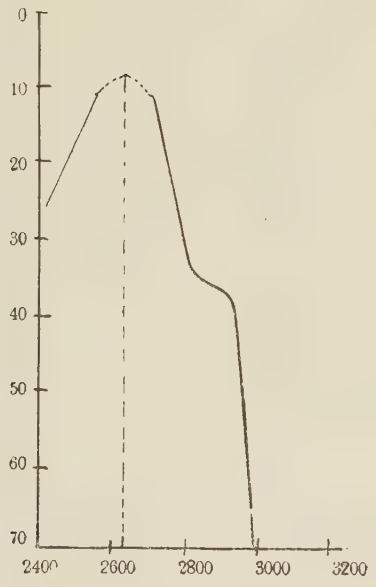
1.


0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200

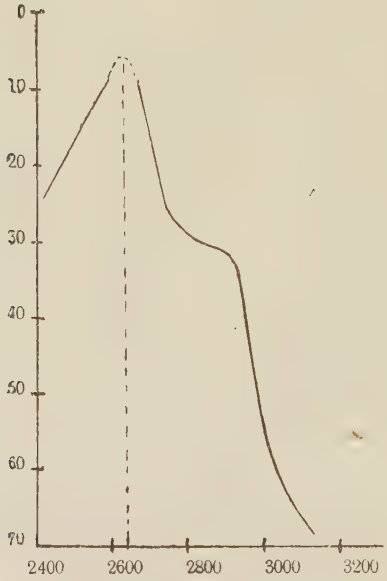
2.


0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200

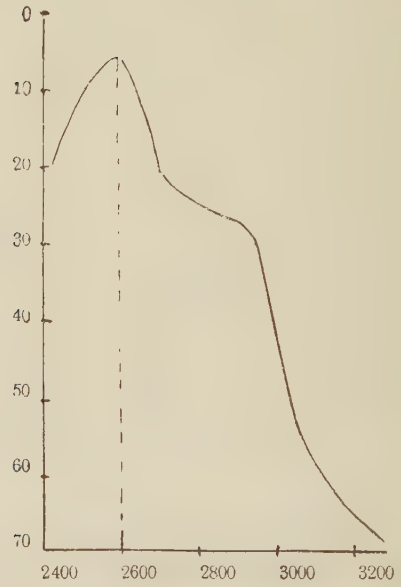
3.


0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200

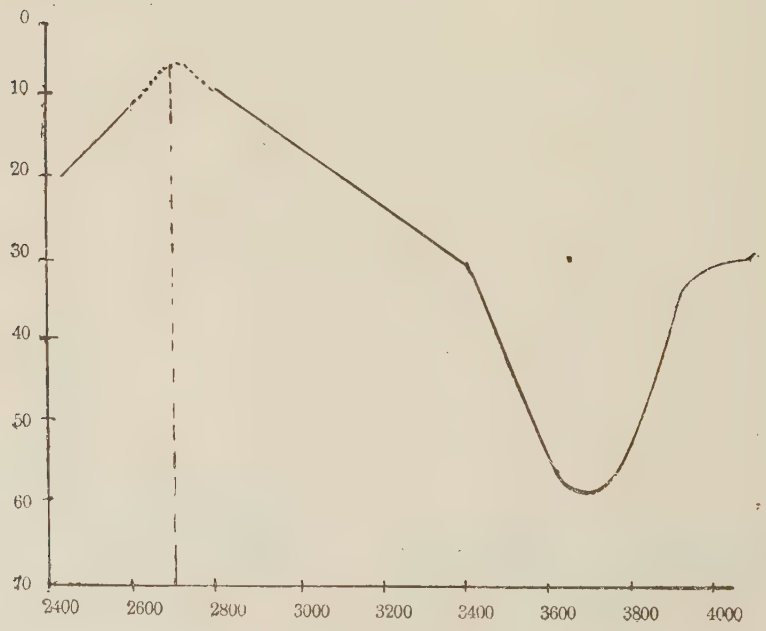
4.


0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200

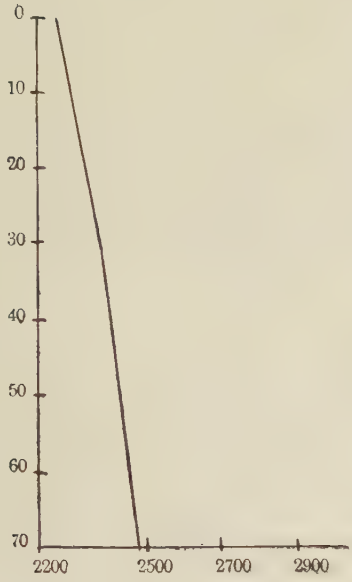
5.


0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200

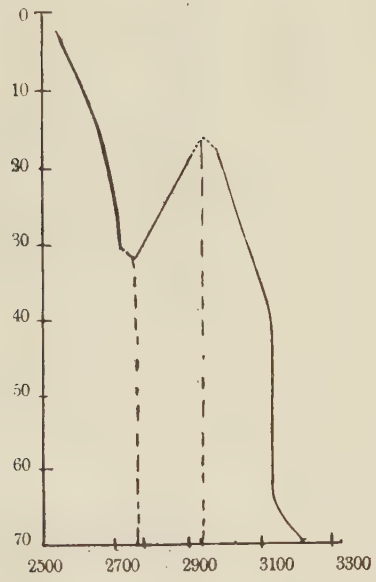
6.


0
10
20
30
40
50
60
70
2400
2600
2800
3000
3200
3400
3600
3800
4000

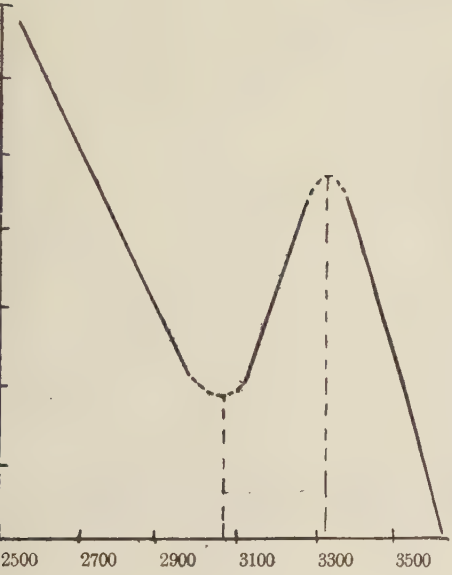
7.


0
10
20
30
40
50
60
70
2200
2500
2700
2900

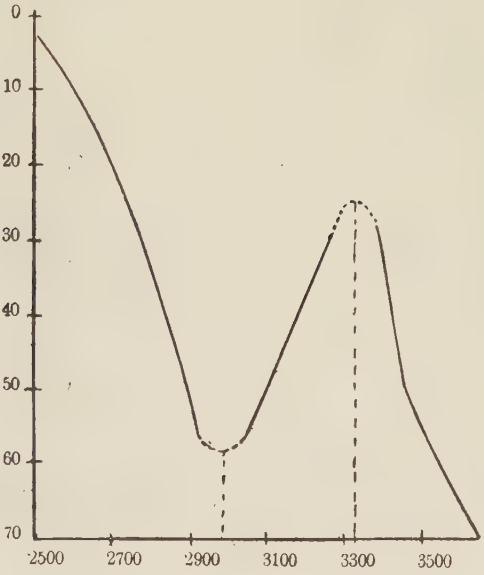
8.


0
10
20
30
40
50
60
70
2500
2700
2900
3100
3300

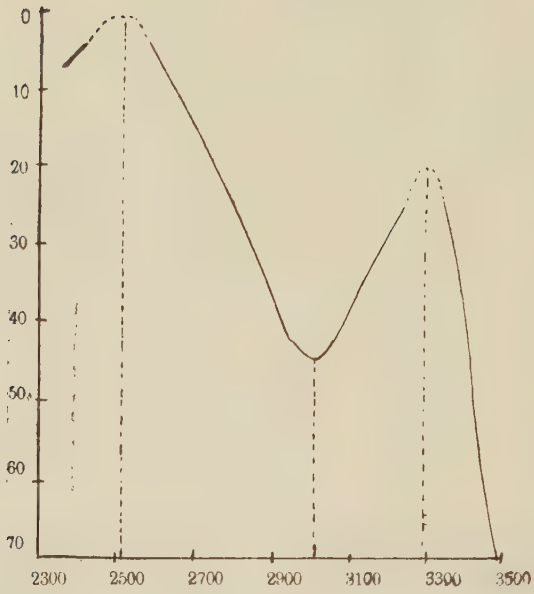
9.


2500
2700
2900
3100
3300
3500

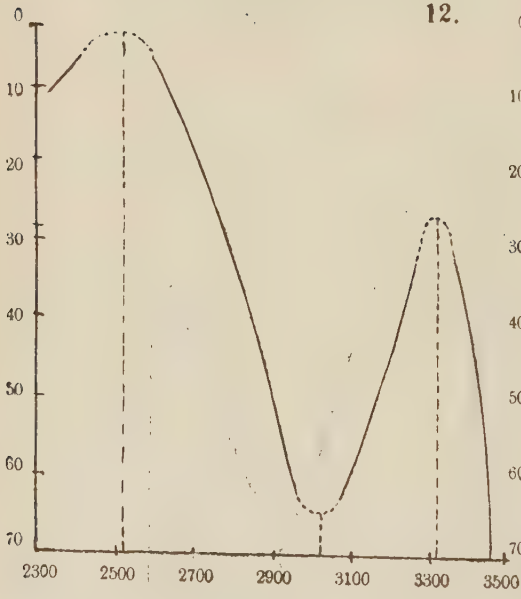
10.


0
10
20
30
40
50
60
70
2500
2700
2900
3100
3300
3500

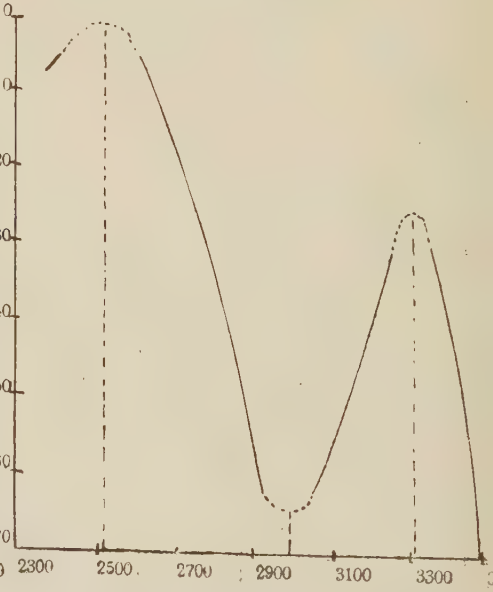
11.


0
10
20
30
40
50
60
70
2300
2500
2700
2900
3100
3300
3500

12.


0
10
20
30
40
50
60
70
2300
2500
2700
2900
3100
3300
3500

13.


0
10
20
30
40
50
60
70
2300
2500
2700
2900
3100
3300

14.

TABLEAU DES COMPOSÉS NOUVEAUX

préparés au cours du présent travail.

1° Acide 1-anthraquinone-chlorocarbaminique.

2° 1-Anthraquinone-uréthane.

3° 4-Nitro- 1-anthraquinone-uréthane.

4° 4-Oxy- 1-anthraquinone-uréthane.

5° 4-Methoxy- 1-anthraquinone-uréthane.

6° 4-Benzoylamino- 1-anthraquinone-uréthane.

7° 1—1′ Dianthraquinonylurée.

8° 1—2′ Dianthraquinonylurée.

9° 4—4′ Dinitro- 1—1′ dianthraquinonylurée.

10° 4—4′ Dioxy 1—1′ dianthraquinonylurée.

11° 4 4′ Dimethoxy- 1—1′ dianthraquinonylurée.

12° 4—4′ Dibenzoylamino 1—1′ dianthraquinonylurée.

13° 2- Anthraquinonyl- 4′ nitro 1′ anthraquinonylurée.

14° 2- Anthraquinonyl- 4′ oxy 1′ anthraquinonylurée.

15° 2- Anthraquinonyl- 4′ methoxy 1′ anthraquinonylurée.

16° 2- Anthraquinonyl- 4′ benzoylamino 1′ anthraquinonylurée.

17° N- Methyl-phényl- N′-2 anthraquinonylurée.

18° N- Para-nitro-phényl- N′-2 anthraquinonylurée.

19⁰ Acide 2-anthraquinone chlorocarbaminique brevet allemand 241 822.

20⁰ 2- Anthraquinone-uréthane brevet allemand 167 410.

21⁰ 2—2' Dianthraquinonylurée „ „ 232 739.

22⁰ 2- Anthraquinonylurée „ „ 236 978.

23⁰ N-2 Anthraquinonyl-N' phénylurée brevet all. 236 375.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ:

LES ISOSTÈRES

Vu et approuvé :
Strasbourg, le 22 juin 1922.
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
P. MULLER.

Vu et permis d'imprimer :
Strasbourg, le 23 juin 1922.
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg :
S. CHARLÉTY.